

SÉRIE A. N° 951

N° D'ORDRE :

1777

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Adrien André SANFOURCHE

Ingénieur-chimiste diplômé de l'École de Chimie de Bordeaux.
Chef du Laboratoire Central de la Compagnie de Saint-Gobain.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LES RELATIONS
ENTRE QUELQUES COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 décembre 1923 devant la Commission d'examen

MM. LE CHATELIER. *Président.*

GUICHARD..... } *Examineurs.*

COTTON..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1923

SÉRIE A. N° 951

N° D'ORDRE :

1777

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Adrien André SANFOURCHE

Ingénieur-chimiste diplômé de l'École de Chimie de Bordeaux.
Chef du Laboratoire Central de la Compagnie de Saint-Gobain.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LES RELATIONS
ENTRE QUELQUES COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 décembre 1923 devant la Commission d'examen

MM. LE CHATELIER. *Président.*

GUICHARD..... } *Examineurs.*
COTTON..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1923

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Prof*... Physiologie végétale.
Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires. { P. PUISEUX.
 VÉLAIN.
 BOUSSINESQ.
 G. PRUVOT.

E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
HALLER.....	Chimie organique.
JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
JANET.....	Electrotechnique générale.
WALLERANT.....	Minéralogie.
ANDOYER.....	Astronomie.
PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécan. céleste.
HAUG.....	Géologie.
H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
G. BERTRAND....	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés)
C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
G. URBAIN.....	Chimie minérale.
EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
MARCHIS.....	Aviation.
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
ABRAHAM.....	Physique.
CARTAN.....	Mécanique rationnelle.
Cl. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
LAPICQUE.....	Physiologie.
GENTIL.....	Géographie physique.
VESSIOT.....	Théorie des groupes et calc. des variat.
COTTON.....	Physique générale.
DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
C. FABRY.....	Physique.
CHARLES PEREZ...	Zoologie.
LÉON BERTRAND...	Géologie appliquée et géolog. régionale.
LESPIEAU.....	Théories chimiques.
LEDUC.....	Physique théorique et phys. céleste.
RABAUD.....	Biologie expérimentale.
PORTIER.....	Physiologie comparée.
DANGEARD.....	Botanique.
MONTEL.....	Mathématiques générales.
MAURAIN.....	Physique du Globe.
WINTREBERT.....	Anatomie et physiologie comparées.
HEROUARD.....	Zoologie.
RÉMY PERRIER...	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
BLAISE.....	Chimie organique.
PECHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
AUGER.....	Chimie analytique.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
GUILLET.....	Physique.
JULIA.....	Mathématiques générales.
MAUGUIN.....	Minéralogie.
BLARINGHEM.....	Botanique.
MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.

Secrétaire..... D. TOMBECK.



PREMIÈRE - THÈSE

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LES RELATIONS ENTRE QUELQUES COMPOSÉS OXYGÈNES DE L'AZOTE.

INTRODUCTION

Il est peu de corps qui aient provoqué d'aussi nombreuses recherches que les oxydes de l'azote. Elles se justifient d'une part en raison du très grand intérêt théorique que présente cette série de composés, souvent citée en exemple pour illustrer les lois fondamentales de la chimie ; d'autre part à cause du rôle important qu'ils jouent depuis longtemps dans l'industrie chimique. Mais de la multitude d'observations qu'ils ont suscitées, la majeure partie, faite dans des buts exclusivement techniques, ne paraît pas présenter toutes les garanties d'exactitude désirables ; en tous cas, les conditions mêmes de ces observations se prêtent mal à des déductions scientifiques, à cause de la complexité des milieux où elles ont été réalisées (par exemple les gaz des chambres de plomb, à propos des théories sur la fabrication de l'acide sulfurique). C'est pourquoi nous avons pensé qu'il serait intéressant de reprendre l'étude des principaux oxydes de l'azote, l'oxyde azotique NO , l'anhydride azoteux N_2O_3 , le peroxyde d'azote N_2O_4 , non pas considérés en eux-mêmes, car ils sont connus déjà d'une façon très complète, mais au point de vue de leurs

relations entre eux et du passage des uns aux autres, puis des circonstances de leur transformation en acide nitrique.

Le présent travail se divise donc en deux parties principales : l'oxydation de l'oxyde azotique en anhydride azoteux et en peroxyde d'azote, et l'action de ces divers composés sur l'eau et l'acide nitrique à toutes les concentrations ; ajoutons à cela l'étude de l'analyse de ces corps, qui a été placée au début, ainsi qu'il est logique.

Le sujet est vaste et nous avons dû nous borner à en explorer quelques points ; beaucoup d'autres travaux sur ces questions ont vu le jour depuis peu d'années ; certains d'entre eux, parus en même temps que nos premières publications ou peu après, nous ont amené à modifier sur quelques points notre manière de voir primitive, ainsi qu'il sera signalé au cours de ce mémoire.

La bibliographie, que nous avons volontairement restreinte étant donné son amplitude énorme, a été rejetée à la fin pour éviter des répétitions.

CHAPITRE PREMIER

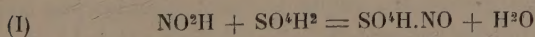
MÉTHODES D'ANALYSE

§ 1. — Analyse des composés oxygénés de l'azote liquides ou dissous.

Les opérations analytiques peuvent porter soit sur un des oxydes de l'azote, soit plus généralement sur l'ensemble de plusieurs d'entre eux qui, dans les solutions, se présentent comme un mélange d'acide nitreux et d'acide nitrique. On devra donc déterminer d'abord l'azote total, puis, dans le second cas, le pouvoir réducteur par le permanganate.

Pour le dosage de l'azote total, on a le choix entre plusieurs méthodes : emploi du nitromètre, titrage acidimétrique, mesure de l'oxyde azotique dégagé par l'action du sulfate ferreux (méthode Schlœsing) ou évaluation de la quantité de ce dernier sel oxydée (méthode Pelouze). Nous nous sommes borné aux deux premiers procédés, que nous considérons comme les plus exacts.

1^o *Dosage au nitromètre.* — L'emploi de cet appareil est trop connu pour qu'il soit besoin d'y insister. La solution acide y est introduite soit directement, soit de préférence après avoir été dissoute dans un grand excès d'acide sulfurique à 66° B. car les solutions d'acide nitreux dans l'acide nitrique sont assez instables, et ce dernier possède en outre une tension de vapeur non négligeable lorsque sa concentration dépasse 60 o/o. Au contraire, après dissolution dans l'acide sulfurique, cette tension est pratiquement nulle ; quant à l'acide nitreux, il est transformé en acide nitrosulfonique (sulfate acide de nitrosyle) :



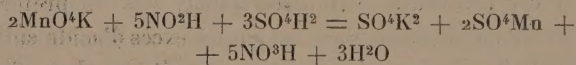
corps parfaitement stable en solution sulfurique concentrée.

On a ainsi une façon commode de rendre maniables les solutions de composés nitrés. La prise pour le dosage au nitromètre est trop faible pour être mesurée exactement en volume, mais on peut la peser facilement au moyen de la pipette de Lunge.

On sait que sous l'action de l'acide sulfurique et du mercure tous les composés oxygénés de l'azote (à l'exception de l'oxyde nitreux N^2O dont nous n'aurons jamais à nous occuper) sont transformés en oxyde azotique NO , dont on mesure le volume, pour en calculer le poids avec toutes les corrections accoutumées de pression, de température et de solubilité.

2^o *Dosage acidimétrique.* — Dans certains cas, en particulier avec les solutions étendues, où l'acide nitreux est assez stable et l'acide nitrique peu volatil, nous remplaçons l'analyse au nitromètre par un titrage d'acidité au moyen d'une liqueur de soude de concentration appropriée, la phtaléine étant utilisée comme indicateur (on sait que le méthylorange est décomposé par l'acide nitreux).

3^o *Détermination du pouvoir réducteur par le permanganate.* — Le permanganate porté à 40° et fortement acidifié par l'acide sulfurique est réduit par l'acide nitreux, transformant celui-ci en acide nitrique :

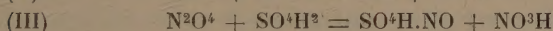
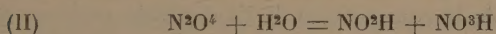


Quelques précautions bien connues s'imposent, entre autres faire tomber la liqueur à titrer dans le permanganate au lieu de procéder inversement, et verser lentement quand on approche du terme de la réaction. Celle-ci est extrêmement précise et permet, avec un réactif suffisamment étendu, de doser des traces de composés nitreux. On peut opérer soit sur la solution elle-même quand il s'agit d'acides peu concentrés, soit le plus souvent après dissolution préalable dans l'acide sulfurique ; dans ce cas, l'acide nitrosulfonique a évi-

demment le même pouvoir réducteur que l'acide nitreux qui lui a donné naissance.

Calcul de l'analyse. — Si l'on considère la solution analysée comme un mélange d'acides nitreux et nitrique, le calcul est immédiat : 1 cm³ MnO⁴K n/10 oxydant 2,351 mg. NO²H, on en déduit la quantité d'acide nitreux contenue dans 1 g. qui, traduite en oxyde azotique, est retranchée du poids de ce dernier corps trouvé par le nitromètre, la différence provenant de l'acide nitrique. Lorsque l'azote total a été dosé acidimétriquement, on fait un calcul identique en traduisant l'acide nitreux en volume de liqueur normale.

Si la solution, au lieu d'acide nitreux, est supposée renfermer du peroxyde d'azote dissous, la moitié de celui-ci joue un rôle réducteur en présence du permanganate, qu'il agisse directement ou après dissolution dans l'acide sulfurique :



Il faudra donc multiplier par deux l'oxyde nitrique ou le volume de liqueur normale correspondant à l'acide nitreux trouvé, avant de les retrancher des chiffres fournis par le nitromètre ou le dosage de l'acidité totale. La différence représentera toujours l'acide nitrique.

§ 2. — Analyse des composés oxygénés gazeux de l'azote.

Dosage de l'oxyde azotique. — L'oxyde azotique qui nous servait de matière première était analysé au moyen de la burette de Bunte ; nous préférons comme absorbant au sulfate ferreux le permanganate de concentration normale, fortement additionné d'acide sulfurique. Il transforme l'oxyde azotique en acide nitrique parfaitement stable dans les conditions de l'expérience, tandis qu'avec le sulfate ferreux, il se forme seulement un complexe facilement dissociable.

Dosage des oxydes supérieurs. — L'analyse des composés

plus oxygénés de l'azote se fait simplement par les procédés indiqués plus haut, mais le mode de captation des produits gazeux donne lieu à des difficultés sérieuses. On a préconisé comme absorbants, soit les lessives alcalines, soit l'acide sulfurique concentré. Mais, comme on l'a signalé depuis longtemps, les résultats obtenus par les deux méthodes sont discordants. Un même mélange gazeux paraît posséder un état d'oxydation plus avancé quand on l'absorbe au moyen d'une lessive de soude que lorsque l'on emploie l'acide sulfurique concentré.

Nous avons vérifié l'exactitude de ce fait en faisant passer un même mélange de vapeurs nitreuses, entraînées par un courant d'azote, soit dans la soude, soit dans l'acide sulfurique, et en analysant ensuite les composés nitrés absorbés. Les expériences ont porté sur quatre mélanges : le premier se rapprochant de la composition de l'anhydride azoteux, le deuxième de composition intermédiaire entre celui-ci et le peroxyde d'azote, le troisième voisin du peroxyde d'azote, le quatrième renfermant un excès d'oxygène.

Le tableau ci-dessous donne les résultats des expériences, traduits en molécules de composés nitreux et nitriques, tels que ceux-ci se trouvent après l'absorption.

	Absorbant			
	SO ⁺ H ² 66° B		Lessive de soude	
	Molécules o/o		Molécules o/o	
	nitreux	nitrique	nitreux	nitrique
Expérience 1. . . .	94,94	5,06	93,03	6,97
— 2. . . .	77,39	22,61	66,27	33,73
— 3. . . .	55,50	44,50	52,34	47,66
— 4. . . .	50,00	50,00	45,35	54,65

D'après ces chiffres, quelle que soit la composition du

mélange gazeux, l'état d'oxydation paraît plus avancé lorsque la soude sert d'absorbant. Théoriquement, les résultats auraient dû être les mêmes ; il faut donc que dans l'un des cas au moins, des réactions parasites viennent se superposer aux réactions principales, et fausser ainsi les résultats des analyses. Nous avons donc examiné séparément l'action de chacun des réactifs.

Absorption par l'acide sulfurique. — Raschig (30) ⁽¹⁾, partant de la constatation que l'absorption par l'acide sulfurique donne toujours une plus forte proportion d'acide nitreux, avait expliqué ce fait en admettant que le peroxyde d'azote en présence d'acide sulfurique se décompose partiellement en anhydride azoteux et oxygène. Mais cette réaction n'a pas été réalisée ; elle ne s'est jamais manifestée dans nos expériences.

Nous avons par contre très nettement établi l'absorption sélective qu'exerce l'acide sulfurique sur les constituants des vapeurs nitreuses : l'anhydride azoteux est absorbé très rapidement, tandis que le peroxyde d'azote n'est retenu que bien plus difficilement. Pour s'en rendre compte qualitativement, il suffit de faire traverser par un courant de vapeurs nitreuses un tube à boules renfermant de l'acide sulfurique. Si la composition du gaz correspond à N^2O^3 , les gaz ayant traversé l'acide sont incolores dès la première boule. Au contraire, ils sont colorés jusqu'après la troisième boule s'ils renferment du peroxyde d'azote, même en faible proportion.

En fait, comme nous le montrerons au chapitre III, l'anhydride azoteux gazeux est partiellement dissocié en peroxyde d'azote et oxyde azotique, mais comme l'indique déjà cette première expérience, et comme nous le confirmerons plus loin, le mélange équimoléculaire de peroxyde d'azote et d'oxyde azotique ne peut pas se distinguer chimiquement de

(1) Les chiffres entre parenthèses renvoient à l'index bibliographique placé à la fin.

l'anhydride azoteux. Nous effectuerons donc les calculs de la proportion d'anhydride azoteux en admettant qu'il est réellement stable et conserve son individualité dans les mélanges gazeux.

Pour étudier quantitativement cette absorption sélective des produits nitreux par l'acide sulfurique, nous avons fait passer un mélange de vapeurs nitreuses à la vitesse de 100 cm³ par minute dans trois barboteurs de Cloez placés à la suite l'un de l'autre, et renfermant chacun 20 cm³ d'acide sulfurique. Voici les résultats de l'analyse en poids, calculés en admettant que tout l'acide azotique donné par les mesures directes provient du dédoublement du peroxyde d'azote au contact de l'acide sulfurique suivant la réaction III (p. 7).

	1 ^{er} Cloez	2 ^e	3 ^e	Total	
N ² O ⁴	1 g. 021	0 g. 167	0 g. 025	1 g. 213	} 1 g. 664
N ² O ³	0 g. 451	0	0	0 g. 451	

On s'exposerait donc à des erreurs importantes dans l'emploi de l'acide sulfurique comme absorbant si on ne multipliait pas suffisamment les surfaces de contact entre l'acide et les vapeurs nitreuses, et si on ne laissait pas l'absorption se prolonger pendant un temps convenable.

Une seconde raison justifie l'emploi de plusieurs barboteurs successifs : le premier s'échauffe beaucoup quand les gaz sont riches en vapeurs nitreuses, et pourrait laisser échapper de l'acide nitrique. En effet, si les composés nitreux donnent avec l'acide sulfurique un acide nitrosulfonique très stable, l'acide nitrique provenant du dédoublement du peroxyde d'azote est simplement dissous dans l'acide sulfurique, et possède une tension de vapeur croissant rapidement avec la température.

Absorption par la lessive de soude. — L'absorption par les lessives alcalines comporte une cause d'erreur depuis longtemps signalée : elle est généralement accompagnée de réactions secondaires qui augmentent la proportion de

nitrate trouvée, au détriment de celle du nitrite. En particulier, Raschig a montré que dans l'action du peroxyde d'azote liquide sur les solutions alcalines, il se dégage une certaine quantité d'oxyde azotique, et la dissolution, au lieu de renfermer molécules égales de nitrite et de nitrate de soude, présente un certain excès de nitrate. Le fait est dû à ce qu'il y a en partie réaction avec l'eau de la solution, formant des acides nitrique et nitreux, dont le dernier se décompose facilement, si bien que l'on a en somme :



Nous avons reconnu que ces réactions parasites ont lieu surtout entre gaz, grâce à la vapeur contenue dans la phase gazeuse qui surmonte la solution; le phénomène est d'ailleurs peut-être exagéré dans ce cas par le fait que les vapeurs d'anhydride azoteux sont déjà en grande partie dissociées en peroxyde d'azote et oxyde nitrique.

Pour effectuer les expériences, on prenait un ballon préalablement vidé d'air, et on y laissait rentrer de l'oxyde azotique, puis de l'oxygène, dans les proportions voulues pour avoir une composition du mélange correspondant à N^2O^3 ou à N^2O^4 . Après une heure de repos du mélange gazeux, on introduisait un volume déterminé de soude dans le ballon, et on analysait la liqueur finalement obtenue. On a ainsi trouvé :

Composition du mélange gazeux	Volume de soude <i>n</i> /	Durée d'absorp- tion	Nitrites en NO	Nitrates en NO
N^2O^3	20 cm ³	5 min.	0 g. 1943	0 g. 0486
N^2O^4	Id.	5 min.	0 g. 1475	0 g. 1528
Id.	Id.	60 min.	0 g. 1497	0 g. 1593
Id.	12 cm ³	5 min.	0 g. 1463	0 g. 1661

Il y a donc toujours un excès de nitrate, très important dans le cas du mélange correspondant à l'anhydride azoteux, moindre dans le cas du peroxyde d'azote; dans ce dernier cas, l'excès s'exagère si la quantité de lessive alcaline ne dépasse que de peu la quantité théoriquement nécessaire à l'absorption ($11,2 \text{ cm}^3$).

Deux observations qualitatives très précises permettent de suivre le mécanisme de cette formation supplémentaire d'acide nitrique. En laissant rentrer de l'air dans le ballon après l'absorption par la soude, on observe la formation de vapeurs nitreuses indiquant la présence d'oxyde azotique, tandis que dans l'absorption par l'acide sulfurique, le même phénomène ne s'observe pas. De plus, aussitôt après l'introduction de la liqueur de soude, on voit se former dans l'atmosphère du ballon un nuage blanc; celui-ci se résout peu à peu en gouttelettes qui viennent se déposer sur les parois, et dont on peut reconnaître l'acidité avec un papier de tournesol. Cette observation témoigne que l'acide nitrique supplémentaire se forme en grande partie dans l'atmosphère gazeuse par l'action de la vapeur d'eau que dégage la solution de soude.

Ces expériences montrent donc très nettement que l'absorption par la soude risque de donner des résultats erronés; l'acide sulfurique seul doit être employé.

Application de la méthode d'absorption sulfurique. — Les gaz à analyser sont recueillis dans l'acide sulfurique 66° B. contenu dans un tube à trois boules plongé dans l'eau froide. Cet acide est ensuite analysé d'une part à l'aide du nitromètre, d'autre part au moyen de permanganate titré. Connaissant l'azote total et le pouvoir réducteur, les composés à doser se calculent ainsi :

1° Lorsque l'on a affaire à un mélange d'anhydride azoteux et de peroxyde, l'azote correspondant au pouvoir réducteur est compris entre la moitié de l'azote total (cas du

peroxyde seul) et la totalité de celui-ci (cas de l'anhydride azoteux seul). Si n est l'azote total, n' l'azote réducteur, on a :

$$n = \text{azote de } \text{N}^2\text{O}^4 + \text{azote de } \text{N}^2\text{O}^3$$

$$n' = \frac{1}{2} \text{ azote de } \text{N}^2\text{O}^4 + \text{azote de } \text{N}^2\text{O}^3.$$

Donc, l'azote du peroxyde sera égal à $2(n - n')$ et l'azote de l'anhydride azoteux à $2n' - n$.

2° Si le mélange gazeux contient du peroxyde et de l'acide nitrique, on en est averti par le fait que l'azote réducteur est inférieur à la moitié de l'azote total. Le calcul s'effectue comme il a déjà été indiqué pour les mélanges liquides.

Les dosages sont établis en poids pour cent quand il s'agit de produits liquides ou dissous, en molécules pour cent avec les gaz, ce dernier mode se prêtant mieux à représenter la marche d'une réaction, par exemple.

La précision que l'on peut atteindre est de l'ordre de 0,5 o/o.

§ 3. — Analyse du peroxyde d'azote liquide ⁽¹⁾

Un exemple pratique de l'application des méthodes que nous venons de signaler consiste dans l'analyse du peroxyde d'azote à l'état liquide. Comme il réalise en quelque sorte le cas le plus compliqué qui puisse se présenter, nous le décrivons avec quelques détails. Cette complication, qui entraîne certaines modifications à la méthode générale, est due à la présence simultanée de trois corps, qui ne se rencontrent ensemble que dans ce cas; en effet, le peroxyde d'azote liquide, tel qu'on l'obtient industriellement, peut contenir, en dehors du constituant principal NO^2 (en majeure partie polymérisé en N^2O^4), de l'anhydride azoteux et de l'acide

(1) Cette méthode d'analyse, communiquée au Service des Poudres, le 5 septembre 1918, a été rendue réglementaire par décision ministérielle du 18 novembre 1918.

nitrique. L'anhydride azoteux est susceptible de se produire en même temps que le peroxyde d'azote dans la plupart des réactions donnant naissance à ce dernier, soit qu'on oxyde l'oxyde azotique, soit qu'on réduise l'acide nitrique. On pourrait s'en débarrasser par insufflation d'oxygène ou évaporation fractionnée, mais il y a parfois intérêt à en conserver une partie pour diverses applications : tel est l'emploi du peroxyde d'azote comme comburant dans les explosifs pour bombes d'avion ; le peroxyde pur, se congelant à $-9^{\circ}6$, risquerait de passer à l'état solide par temps froid et aux grandes altitudes. On le maintient à l'état liquide en y laissant une certaine proportion d'anhydride azoteux ; par ce moyen, on pourrait théoriquement abaisser le point de solidification jusqu'à -112° , température eutectique du mélange $N^2O^3 - N^2O^4$ (28). En réalité, on ne va pas au delà de 10 o/o N^2O^3 , ce qui suffit pour assurer la permanence de l'état liquide dans toutes les conditions d'emploi.

L'acide nitrique provient des matières premières de la fabrication, dans le cas du produit brut, ou de l'action de l'humidité quand il s'agit d'un produit purifié. La proportion en est toujours inférieure à 1 o/o dans celui-ci, tandis qu'elle peut s'élever jusqu'à 4 ou 5 o/o dans celui là.

Les seules difficultés rencontrées dans l'analyse du peroxyde d'azote sont d'ordre pratique et proviennent de la volatilité du produit, qui peut altérer sa composition, et de sa tendance à réagir avec l'humidité de l'air, qui risque d'augmenter sa teneur en acide nitrique. Il est donc important d'éviter tous transvasements, prélèvements à la pipette, mesures à la burette, ce qui a été réalisé au moyen des dispositifs ci-après :

Prélèvement de l'échantillon. — Le prélèvement a lieu dans un laveur de Durand, dont l'extrémité extérieure du tube central a été étirée en pointe. Le flacon rigoureusement sec étant placé dans un seau rempli de glace, cette extrémité

est reliée à un tube de verre plongeant dans le récipient à peroxyde, et on aspire par la tubulure opposée, jusqu'à ce que l'on ait prélevé la quantité voulue. Le flacon doit à partir de ce moment, être conservé constamment dans la glace. Si l'analyse doit s'effectuer tout de suite, on pourra obturer l'extrémité des tubes au moyen de joints de caoutchouc munis de baguettes de verre; si elle doit être différée il sera nécessaire de les sceller, à moins qu'on n'y ait préalablement soudé des robinets qu'il suffira de fermer.

Dosage de l'acide nitrique. — On se base sur la différence de volatilité de l'acide nitrique et des autres constituants, en éliminant ceux-ci par évaporation; on ne peut cependant opérer au point d'ébullition du peroxyde, car il n'est complètement chassé que vers 30°, et à cette température l'acide nitrique est déjà vaporisé et surtout entraîné. Au contraire, l'évaporation à basse température ne présente pas cette cause d'erreur. On opère dans un Cloez, ou mieux dans un tube barboteur de forme cylindrique (genre tube à condensation), dont le tube central doit arriver aussi près que possible du fond, afin d'assurer le barbotage jusqu'à la fin. Il est jaugé à 10 cm³ et marqué d'un trait à l'acide fluorhydrique au niveau supérieur du ménisque, le peroxyde ne permettant pas d'apercevoir le niveau inférieur. .

Pour le remplir, on insuffle de l'air sec dans le flacon de Durand contenant l'échantillon, de manière à produire par l'extrémité effilée du tube central un jet de peroxyde dont on perd les premières portions, puis, sans s'interrompre, on introduit cette pointe dans l'extrémité du tube central du barboteur que l'on remplit jusqu'au trait. Il est alors placé dans un tube de Dewar et entouré de glace, puis on y fait passer un courant d'air parfaitement desséché, à la vitesse de 3 ou 4 bulles par seconde, jusqu'à ce que tout le peroxyde soit évaporé, ce qui demande environ 4 heures. Il reste l'acide nitrique sous forme de quelques gouttes incolores ou jaunâtres qui, réchauffées dans la main, ne doivent

pas laisser dégager trace de vapeurs nitreuses, même en regardant le tube suivant l'axe.

Ce résidu est repris par l'eau et titré avec la soude normale. Soit n le nombre de cm^3 de soude employée ; la densité du peroxyde d'azote étant 1,5 à 0° (la présence d'anhydride azoteux ne la modifie pas sensiblement), l'acide nitrique en poids pour cent est donné par :

$$\frac{n \times 0,063 \times 100}{10 \times 1,5} = 0,42 n = a \text{ o/o.}$$

On obtiendrait une plus grande précision en pesant le tube contenant le peroxyde ; il faudrait pour cela y souder des robinets, et le remplissage en serait moins facile. D'ailleurs, la teneur en acide nitrique étant toujours peu élevée, l'erreur relative sera très faible. De fait, les résultats obtenus offrent une précision satisfaisante ; voici par exemple les chiffres trouvés dans des analyses en triple, sur des échantillons de richesse très diverse en acide nitrique :

	I	II	III
Peroxyde brut de fabrication			
. NO^3H =	3,04 o/o	3,08 o/o	3,12 o/o
Autre échantillon . NO^3H =	4,73	4,64	4,86
Peroxyde rectifié par distillation au-dessous de 300° .			
. NO^3H =	0,28	0,30	0,34

Echantillon précédent additionné d'acide nitrique :

Ajouté	0,89 o/o NO^3H	Retrouvé	0,82 o/o
—	1,78	—	1,82

Dosage du peroxyde d'azote et de l'anhydride azoteux.
— Ces deux constituants se dosent simultanément au moyen d'un essai au nitromètre, accompagné d'un titrage au permanganate. Bien entendu, il ne saurait être question d'opérer sur le peroxyde lui-même, à cause de la volatilité différente des deux composants qui modifierait constamment leurs proportions, d'autant plus que le titrage a lieu à 40°, c'est-

à-dire plus haut que le point d'ébullition du peroxyde. Mais il est facile de le dissoudre dans l'acide sulfurique concentré, le seul fait dont il soit nécessaire de tenir compte étant l'élévation de température qui se produit lorsqu'on met en contact l'acide sulfurique et le peroxyde, et qui est capable de volatiliser une partie de ce dernier en altérant sa composition. Il est facile d'y remédier en opérant sur des substances préalablement refroidies; 20 cm³ d'acide sulfurique pur concentré sont versés dans un large tube à essais et mis à refroidir 10 minutes dans la glace. On envoie alors, en opérant comme ci-dessus, environ 1 cm³ de peroxyde, également refroidi, dans le tube à essai, où il forme une couche au-dessus de l'acide sulfurique; on agite pour bien mélanger et le peroxyde est dissous en quelques secondes sans volatilisation. On laisse revenir à la température ordinaire et on prélève des parties aliquotes, soit en volume à la burette, soit en poids au moyen de la pipette de Lunge, pour l'essai au nitromètre et le titrage avec 50 cm³ MnO⁴. n/10. La mesure en poids est plus précise mais plus longue.

Soient p le poids de NO et m le poids de N²O³ trouvés pour une même quantité de solution sulfurique; on déduira de p , m et a (NO³H o/o déjà trouvé) le peroxyde d'azote, l'anhydride azoteux et l'acide nitrique contenus dans cette quantité au moyen des formules :

$$\text{NO}^2 = \frac{100 p - 79 m - a(p - 0,315 m)}{32,6 - 0,046 a}$$

$$\text{N}^2\text{O}^3 = m - 0,413 \text{ NO}^2$$

$$\text{NO}^3\text{H} = \frac{a}{100 - a} (\text{NO}^2 + \text{N}^2\text{O}^3)$$

Les chiffres obtenus indiquent le poids de NO², N²O³ et NO³H dans la quantité quelconque de liqueur sulfurique utilisée pour l'analyse; de leur total, on déduira la proportion des constituants.

Le terme $- 0,046 a$ au dénominateur de la première for-

mule est presque toujours négligeable, car a étant petit, il n'influe que sur la première décimale, et ne peut causer qu'une erreur inférieure à celles inhérentes à l'analyse elle-même.

Le calcul se trouverait simplifié si l'on pesait l'acide sulfurique avant et après addition du peroxyde d'azote.

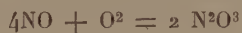
CHAPITRE II

OXYDATION DE L'OXYDE AZOTIQUE. HISTORIQUE

Le passage de l'oxyde azotique au peroxyde d'azote sous l'action de l'oxygène pur ou dilué a fait l'objet d'un grand nombre de travaux et de maintes controverses (4, 6, 8, 17, 21, 27, 25, 30 *a* à 30 *f*, 51, 59, 78, 80, 82, 83, 84, 88, 89); celles-ci ont roulé principalement sur la question suivante : l'oxyde azotique passe-t-il directement à l'état de peroxyde d'azote, ou bien est-il d'abord transformé en anhydride azoteux, oxydé lui-même ultérieurement en peroxyde d'azote ?

Théorie de l'oxydation directe. — Les tenants de la première théorie, Lunge, Ramsay, Cundall, Emich, Porschnew, Briner, Bodenstein, se basaient sur le fait que l'anhydride azoteux ne paraît pas exister à l'état gazeux, ainsi qu'en témoignent les mesures de volume et de densité de vapeur.

1° Si l'on met en présence des quantités équimoléculaires de peroxyde et d'oxyde azotique, on devrait, s'ils se combinent pour donner de l'anhydride azoteux, observer une réduction de volume ; or, on ne constate pas de contraction appréciable. De même, si l'on ajoute à l'oxyde azotique une quantité d'oxygène correspondant à la formation d'anhydride azoteux, il devrait se produire une contraction de 60 o/o :



8 vol. . 2 vol. 4 vol.

tandis que le volume final mesuré est sensiblement celui correspondant à l'oxydation de la moitié seulement de l'oxyde azotique en peroxyde, compte tenu du degré de polymérisation de celui-ci.

2° Lorsque, partant d'anhydride azoteux liquide que l'on volatilise, on mesure sa densité de vapeur par rapport à l'hydrogène, on devrait trouver un nombre égal à 38, d'après

la formule N^2O^3 . Or, ce n'est que dans des conditions tout à fait exceptionnelles de siccité (long séjour sur l'anhydride phosphorique) que H. B. et M. Baker (40) ont trouvé une telle densité. Dans les circonstances habituelles où l'on effectue ces mesures sans prendre plus de précautions que pour tout autre corps, on trouve une densité de vapeur voisine de 28, qui correspond sensiblement à celle que doit posséder le mélange $NO + NO^2$ résultant de sa dissociation, où le peroxyde est partiellement polymérisé.

Théorie de l'anhydride azoteux. — Les partisans de la seconde théorie, Raschig, Berthelot, Klinger, Baudisch, se basant au contraire sur les phénomènes chimiques constatés lorsqu'on fait agir sur des réactifs variés les oxydes d'azote à divers degrés d'oxydation, faisaient remarquer :

1^o que lorsqu'on absorbe un mélange $NO + NO^2$ par l'acide sulfurique ou la lessive de soude, on retrouve tout l'azote sous forme de composés nitreux ;

2^o qu'il en est de même si l'on traite de façon identique le mélange $4NO + O^2$.

Or, si l'on admet l'oxydation directe, de tels mélanges contenant uniquement NO et NO^2 , ce dernier devrait se dissoudre seul pour donner molécules égales de nitrite et de nitrate (dans le cas de la soude comme absorbant) et le nitrate devrait être ensuite réduit par l'oxyde azotique à l'état de nitrite. Comme cette dernière réaction n'a jamais été vérifiée, Raschig maintenait la nécessité de l'existence de l'anhydride azoteux. De plus, lorsque l'on mélange l'oxyde azotique avec un excès d'oxygène suffisant pour aller jusqu'au peroxyde, on ne retrouve néanmoins que des composés nitreux et de l'oxygène non combiné, si l'absorption suit d'assez près le mélange des gaz. De là à conclure que l'oxydation s'opère toujours par l'intermédiaire de l'anhydride azoteux, il n'y avait qu'un pas, aussi toute la théorie de Raschig se basait sur cette formation transitoire.

Interprétations diverses. — Mais les mesures de vitesse

de réaction effectuées par Lunge (30 f) lui ont montré que le passage par le degré d'oxydation qui correspondrait à l'anhydride azoteux n'est marqué par aucune anomalie de la courbe exprimant le degré d'oxydation en fonction du temps, qui est parfaitement régulière. Finalement Raschig (54) a semblé abandonner son point de vue primitif et se ranger à l'opinion de Lunge, sur la formation immédiate du peroxyde ; mais il interprétait différemment l'action du mélange récent $2\text{NO} + \text{O}^2$ sur les divers réactifs, en supposant que ce peroxyde est un isomère du peroxyde d'azote habituel, et qu'il agit d'une façon qu'on peut ainsi représenter :



Et si la réaction a eu le temps de se prolonger, il se formerait un N^2O^5 qui ne serait pas l'anhydride azotique, mais donnerait d'une façon générale :



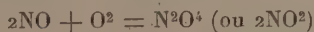
Ainsi seraient mis d'accord les faits constatés avec l'opinion de Lunge, mais au prix d'une hypothèse singulière, et demeurée jusqu'ici sans vérification. Elle a même été montrée inexacte par Muller (55).

En 1918, un travail considérable de Bodenstein venait appuyer la théorie de Lunge ; il portait sur la vitesse d'oxydation de l'oxyde azotique entre 0° et 90° , et ses principales conclusions étaient les suivantes :

1° La réaction se produit conformément à l'équation du 3^e ordre :

$$\frac{dx}{dt} = K \text{C}_{\text{O}^2} \text{C}_{\text{NO}}^2.$$

2° Elle a lieu suivant la réaction :



sans formation intermédiaire de N^2O^3 , et est intégrale dans les limites de température étudiées.

3° Le coefficient de température est inférieur à l'unité,

autrement dit la vitesse de réaction diminue à mesure que la température s'élève, cas probablement unique parmi toutes les réactions connues.

Nos premières recherches sur le même sujet remontent à la même époque, et vu les circonstances, nous n'avons eu connaissance du travail de Bodenstein qu'assez longtemps après sa publication ⁽¹⁾. Alors que cet auteur avait utilisé des méthodes physiques (mesure des changements de volume), nous employions la méthode chimique par absorption et analyse des produits de la réaction. Rien d'étonnant par conséquent à ce que le désaccord signalé plus haut se soit reproduit dans notre cas ⁽²⁾.

Conciliation des deux théories. — Nous en arrivons à la théorie qui met d'accord les résultats des mesures physiques et ceux de l'analyse chimique, théorie qui, esquissée par Dixon et Peterkin (23) puis par Le Blanc (32) et Foerster (43, 43 a) a été pleinement mise en lumière par Wourtsel en 1920. Ainsi que ce dernier l'a prouvé par des mesures directes, la dissociation de l'anhydride azoteux gazeux n'est pas complète, mais est régie par un équilibre :



Pour étudier cet équilibre, Wourtsel (83) a déterminé la contraction qui se produit lorsqu'on mélange des quantités connues d'oxyde azotique et d'oxygène, le premier gaz étant en excès. Il a ainsi constaté que cette contraction est plus forte que celle qui correspondrait à la coexistence du peroxyde d'azote formé et de l'excès d'oxyde azotique ; de la différence

(1) Les dates de nos communications sur ce sujet sont indiquées dans la bibliographie sous le n° 80, mais nos premiers résultats, que nous ne pouvions rendre publics pendant la guerre, avaient d'abord été transmis au Service des Poudres les 15 mars, 29 août, 5 septembre et 18 novembre 1918.

(2) Depuis cette époque, A. Lindner (88) a étendu jusqu'à 320° les mesures de Bodenstein, et plus récemment, Briner et Malet (89) les ont reprises en les appliquant à des concentrations plus élevées d'oxyde azotique.

entre la pression calculée sur cette dernière donnée et la pression mesurée, il a déduit la proportion de gaz N^2O^3 qui subsiste à l'équilibre dans des conditions déterminées. Il a trouvé la valeur suivante pour la constante d'équilibre à 25° :

$$K = \frac{P_{\text{N}^2\text{O}^3}}{P_{\text{NO}} P_{\text{NO}^2}} = 0,8.10^{-3} \text{ à } 0,9.10^{-3}$$

Dans ses expériences, sous une pression totale variant de 181 à 190 mm. de mercure, le mélange à peu près stœchiométrique de peroxyde d'azote et d'oxyde azotique contenait environ 2,5 o/o d'anhydride azoteux. Cela correspondrait, sous la pression atmosphérique, à la permanence de 10 o/o environ d'anhydride azoteux, à la température de 25° . Cette proportion va naturellement diminuant lorsque croît la dilution des gaz nitreux⁽¹⁾.

Dès lors, les contradictions signalées plus haut s'expliquent facilement : les mesures antérieures de densité des mélanges $\text{NO} + \text{NO}^2$ n'avaient pas une précision suffisante pour mettre en évidence cette faible proportion d'anhydride azoteux. D'autre part, en présence de réactifs appropriés, acide sulfurique concentré ou lessives alcalines, la petite proportion d'anhydride azoteux existant agit avec une grande rapidité pour former des dérivés nitreux ; l'équilibre gazeux se trouvant à chaque instant rompu par suite de son absorption, il se régénère constamment au dépens du mélange générateur, pour être de nouveau absorbé, et ainsi de suite jusqu'à réac-

(1) DIXON et PETERKIN avaient constaté que lorsqu'on dilue le peroxyde gazeux avec de l'oxyde azotique, l'augmentation de volume due au progrès de sa dissociation est nulle, ou tout au moins beaucoup plus faible que lorsqu'on le dilue dans un gaz inerte. Ils en avaient conclu que cette augmentation est compensée par la contraction due à une combinaison partielle de NO^2 avec NO , et avaient calculé le taux de cette combinaison avec une précision qui concorde remarquablement avec les mesures directes de Wöürtzel. Mais ils n'avaient pas songé à tirer de ces considérations une explication des divergences entre l'analyse chimique et les mesures physiques, et, à notre connaissance, aucun des auteurs ayant traité cette question n'a utilisé leurs constatations.

tion totale. Si bien que, ne retrouvant en solution que des composés nitreux, on paraît fondé à affirmer que tout se passe comme si l'on avait réellement affaire à de l'anhydride azoteux.

Les expériences qui seront relatées au chapitre IV sont destinées à vérifier par de nouvelles méthodes les constatations de Wourtzel; mais nous exposerons auparavant nos propres recherches sur le mécanisme de l'oxydation de l'oxyde azotique.

CHAPITRE III

OXYDATION DE L'OXYDE AZOTIQUE. — ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

Appareil. — Nous avons cherché à nous affranchir des erreurs que comporte l'emploi de quantités de gaz trop faibles; la plupart de nos expériences ont porté sur 1 litre d'oxyde azotique, quelquefois davantage, alors que Raschig opérait sur $1/200$ de mol. (120 cm^3) et d'autres auteurs sur quelques centimètres cubes seulement. En outre, il était utile de pouvoir modifier d'une façon continue la durée de contact

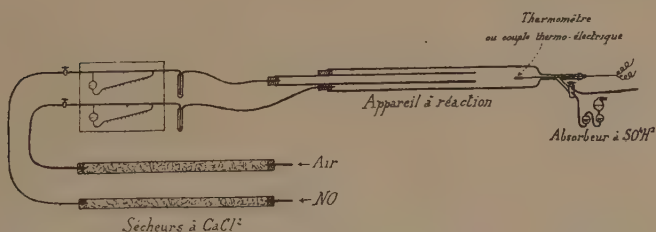


Fig. 1.

des gaz réagissants, tout en ayant la liberté de faire varier la température dans de larges limites. C'est ce que nous avons réalisé au moyen de l'appareil que la figure 1 représente schématiquement : la chambre de réaction est constituée par un tube de verre de 36 mm. de diamètre dans lequel l'oxyde azotique et l'air arrivent, le premier par un tube intérieur concentrique de 10 mm. le second par l'espace annulaire compris entre les deux tubes.

Les deux gaz ont la même vitesse au moment de leur rencontre, les sections de cet espace et du tube intérieur étant précisément établies dans le rapport de leurs proportions. Le tube intérieur coulisse dans un bouchon, le volume de la chambre à réaction peut donc varier de zéro, lorsque le

débouché est au ras de la sortie, à 1 litre, lorsque les gaz après leur mélange ont à parcourir toute la longueur du gros tube ; la durée de contact varie par conséquent dans de larges limites.

Les températures supérieures à 100° sont obtenues au moyen d'un four à résistance de nichrome entourant l'appareil ; pour les températures inférieures à 100° , celui-ci plonge dans une gouttière en tôle pouvant être remplie soit d'eau plus ou moins chaude, soit de glace. La température est indiquée par un thermomètre ou un couple thermo-électrique placé dans l'axe et plus ou moins rapproché de la sortie suivant la position du tube intérieur.

L'air est fourni par une conduite d'air comprimé. L'oxyde azotique est produit par l'action du sulfate ferreux sur l'acide nitrique, de manière à l'obtenir très pur (98-99 o/o) puis emmagasiné dans un flacon de 20 litres servant de gazomètre. L'un et l'autre sont desséchés par passage dans de longues colonnes de chlorure de calcium ; cette dessiccation est pratiquement suffisante pour que les réactions dues à l'humidité ne viennent pas se superposer à celles que l'on étudie. Il ne faut pas d'ailleurs que les gaz soient parfaitement secs, car on sait que dans ce cas ils ne réagiraient pas.

L'air et l'oxyde azotique sont mesurés au moyen de deux manomètres différentiels. Nous avons toujours admis les proportions des deux gaz correspondant sensiblement à la formation du peroxyde d'azote : 1 litre d'oxyde azotique pour 2,5 litres d'air, soit un très léger excès de ce dernier. La pression de l'oxyde azotique pur est donc 214 mm., celle de l'oxygène 114 mm., alors que pour respecter exactement les proportions stœchiométriques, cette dernière devrait être 107 mm. Le débit est généralement de 100 cm^3 d'oxyde azotique et 250 cm^3 d'air par minute, chaque expérience durant 10 minutes. Exceptionnellement, pour assurer un contact plus prolongé, ce débit peut être réduit au $1/2$ ou au $1/4$, et

la durée de l'opération portée à 20 ou 40 minutes, afin d'expérimenter toujours sur un litre d'oxyde azotique.

Le tube extérieur de l'appareil est terminé par un T, dont la branche droite sert à l'introduction du thermomètre, tandis que la branche latérale évacue les produits de la réaction ; le T est lui-même dans l'enceinte chauffée, de façon à éviter tout refroidissement des gaz avant leur absorption.

Cette absorption est réalisée au moyen de 20 cm³ d'acide sulfurique pur 66° B^e, contenu dans un tube à 3 boules.

Nous nous sommes efforcé de prolonger les durées de contact jusqu'à ce que les limites de la réaction soient atteintes, lorsque cela a été possible, afin d'éviter les extrapolations ; c'est ainsi qu'entre 0° et 100°, nous avons été jusqu'à 30 minutes de contact, atteignant pratiquement l'oxydation totale en peroxyde d'azote.

Pour les temps de contact supérieurs à 300 secondes, qui ont fait l'objet d'essais entre 0° et 100°, le dispositif ci-dessus ne peut plus s'employer, car il nécessiterait des vitesses beaucoup trop faibles, ce qui ôterait toute précision aux mesures de temps et de débit. Nous l'avons remplacé par un simple ballon de 1 litre, plongeant dans l'eau ou la glace et rempli d'air sec. Un courant d'oxyde azotique, amené par un tube descendant au fond, est envoyé jusqu'à concurrence du volume fixé, en un temps négligeable en regard de la durée de l'expérience, et chasse par un robinet supérieur un égal volume d'air, puis les deux robinets sont fermés, et la réaction abandonnée à elle-même le temps voulu.

Calcul du temps de contact des gaz. — Pour connaître la durée pendant laquelle les gaz réagissants demeurent en contact, il faut d'abord établir le volume total passant dans l'appareil par unité de temps. Les manomètres une fois réglés indiquent avec une précision assez grande le débit de chacun des gaz. La somme de ces débits doit alors subir plusieurs corrections :

1° celle qu'exige la contraction due à la réaction, et qui,

d'après l'hypothèse dans laquelle on se place, est différente suivant qu'on admet la présence simultanée de N^2O^3 et de NO^2 , ou de NO et de NO^2 ; nous avons admis le premier cas;

2^o celle due à la polymérisation du peroxyde, variable avec sa température et sa pression partielle, et devenant nulle au-dessus de 150° , où la dissociation en NO^2 est complète;

3^o celle due à la dilatation des gaz sous l'action de la température, et qui est d'ordinaire beaucoup plus importante que les deux premières; en effet, celles-ci ne portent que sur une fraction du volume total, à cause de la grande proportion de gaz inerte représentée par l'azote de l'air.

L'évaluation de la première correction est toujours entachée d'inexactitude, puisqu'elle est calculée pour des gaz supposés au degré de réaction constaté à la sortie, alors que dans la chambre d'oxydation, celle-ci passe par toutes les valeurs, depuis zéro à l'instant du mélange, jusqu'à la valeur trouvée par l'analyse. Cette inexactitude, ainsi qu'on le verra plus loin, se répercute d'une façon sensible sur les coefficients de vitesse de réaction calculés sur ces bases; mais elle va s'atténuant rapidement à mesure que la température augmente, à cause de la prépondérance que prend la correction de dilatation, et qui, à 400° par exemple, s'élève à 130 pour 100 du volume initial.

Pour établir la durée de contact, il faut d'autre part connaître le volume de la chambre à réaction compris entre le débouché du tube intérieur et l'orifice de sortie. Le tube extérieur ayant été mesuré, il suffit de savoir de quelle longueur le tube intérieur est enfoncé pour connaître l'espace libre. La variation de volume due à la dilatation de l'appareil, qui est de l'ordre de $1/100$ pour les températures les plus élevées que nous ayons mises en œuvre, est négligeable en regard des autres corrections.

Bien entendu, les calculs mentionnés plus haut ne peuvent être établis qu'une fois l'expérience terminée, lorsqu'on con-

naît les produits de la réaction, puisque la connaissance de leurs proportions respectives est indispensable pour les effectuer. Aussi ne peut-on fixer à l'avance que d'une façon approximative la durée de contact des gaz dans une expérience : la durée réelle n'est connue qu'après coup. Il arrive parfois, dans le cas des faibles durées de contact, et pour les températures inférieures à 150° , que la température de la chambre de réaction soit plus élevée que celle de l'ensemble de l'appareil, à cause de la chaleur d'oxydation qui n'a pas le temps de se répartir dans la masse. Il en est naturellement tenu compte dans le calcul de la dilatation des gaz et de la polymérisation du peroxyde, et conséquemment dans l'évaluation des durées de contact ⁽¹⁾.

Résultats numériques. — Le tableau I rassemble les résultats de nos expériences ; il indique à chaque instant, pour diverses températures, l'état d'oxydation en proportions moléculaires d'anhydride azoteux et de peroxyde d'azote. Si l'on se plaçait dans l'hypothèse de l'oxydation directe sans passage par l'anhydride azoteux, on aurait en présence l'oxyde azotique non encore oxydé et le peroxyde d'azote ; pour avoir leur proportion moléculaire, il suffirait de diviser par 2 le chiffre donné comme anhydride azoteux, on obtiendrait le nombre de molécules d'oxyde azotique pour cent. La différence avec 100 donnerait la proportion moléculaire de peroxyde d'azote.

Le tableau I indique également les constantes de vitesse de réaction, dont le calcul sera indiqué plus loin et que nous avons réunies ici pour éviter d'en faire un tableau spécial.

(1) On constatera pour les durées de contact de légères divergences avec les chiffres donnés dans nos premières publications ; elles proviennent de ce que nous avons effectué le calcul de la polymérisation du peroxyde par la méthode exposée plus haut, qui est plus précise que celle utilisée autrefois. Les écarts sont d'ailleurs assez faibles pour ne pas affecter sensiblement l'allure des courbes ni la valeur des coefficients.

TABLEAU I

Temps de contact	Moléc. N_2O_3 2	Moléc. NO_2	$k \times 10^4$	Observations
Sec.	o/o	o/o		
0°				
1,1	89,5	10,5	(10,67)	Température { montée à {
5,5	58,8	41,2	(12,75)	
11,5	46,8	53,2	9,90	
24,5	35,2	64,8	7,52	
62	19,9	80,1	7,11	
125	6,8	93,2	10,97	
226	2,8	97,2	15,36	
600	0	100	—	
1.200	0,5	99,5	—	
35°				
2,5	76,6	23,4	(12,22)	Température { montée à {
10	52,7	47,3	(8,98)	
20	42,0	58,0	6,92	
52	23,5	76,5	6,26	
103	11,4	88,6	7,55	
167	6,0	94,0	9,38	
600	1,0	99,0	—	
1.200	0	100	—	
75°				
1	95,3	4,7	(4,93)	Température { montée à {
9	70,0	30,0	4,76	
17,5	56,0	44,0	4,48	
44	33,9	66,1	4,43	
87	20,4	79,6	4,48	
162	11,6	88,4	4,71	
323	8,1	91,9	4,86	
600	3,9	96,1	(4,11)	
1.200	1,8	98,2	(4,55)	
100°				
0,8	97,8	2,2	(2,81)	Température { montée à {
6	87,1	12,9	(2,47)	
10	75,6	24,4	3,23	
18,2	60,0	40,0	3,39	
41,5	42,6	57,4	3,25	
81	26,8	73,2	3,37	
163	15,9	84,1	3,25	
325	11,2	88,8	3,12	
600	4,9	95,1	3,24	
1.200	3,1	96,9	(2,61)	
1.800	0	100	—	

Temps de contact	Moléc. $\frac{N_2O^3}{2}$	Moléc. NO^2	$k \times 10^4$	Observations
Sec.	o/o	o/o		
1500				
4,5	100	0	—	
8,2	96,5	3,5	(3,02)	
15,3	82,0	18,0	2,65	
37	57,0	43,0	2,51	
71	39,2	60,8	2,51	
141	20,5	79,5	2,90	
282	13,3	86,7	2,37	
2000				
4,6	100	0	—	
7,2	100	0	—	
14	84,1	15,9	(2,27)	
33	66,0	34,0	2,06	
65	44,7	55,3	2,17	
127	26,4	73,6	2,32	
248	15,4	84,6	2,29	
495	10,1	89,9	1,80	
2800				
6,2	100	0	—	
12,5	100	0	—	
19,5	89,0	11,0	1,65	
29	80,6	19,4	1,42	
56	61,8	38,2	1,40	
109	40,0	60,0	1,55	
161	31,6	68,4	1,45	
177	30,8	69,2	1,36	
216	28,5	71,5	1,23	
432	16,3	83,7	1,23	
3400				
12,5	100	0	—	
26	99,0	1,0	—	
51	74,4	25,6	—	
93	57,5	42,5	—	
186	48,5	51,5	—	
372	47,7	52,3	—	

Temps de contact	Moléc. $\frac{\text{N}_2\text{O}^3}{2}$	Moléc. NO^2	$h \times 10^4$	Observations
Sec.	o/o	o/o		
4000				
31	100	0	—	
62	100	0	—	
74	96,2	3,8	—	
87	92,6	7,4	—	
172	74,3	25,7	—	
344	71,3	28,7	—	
4500				
71	100	0	—	
128	92,6	7,4	—	
209	87,5	12,5	—	
280	86,6	13,4	—	

Enfin un essai effectué à 525° a donné, après 210 secondes de contact, une proportion moléculaire de 0,8 o/o de peroxyde.

L'ensemble de ces chiffres a permis de tracer les courbes de la figure 2, exprimant l'oxydation en fonction du temps. Les ordonnées indiquent la proportion moléculaire de peroxyde formé dans les deux hypothèses : la graduation de gauche, en supposant la formation préalable d'anhydride azoteux, celle de droite en admettant l'oxydation directe à l'état de peroxyde, suivant le mode de calcul qui a été exposé plus haut.

Interprétation des résultats. — Deux faits frappent tout d'abord à l'examen des tableaux précédents : le premier, c'est qu'on ne trouve jamais d'oxyde azotique non oxydé ; pour le confirmer, nous avons à plusieurs reprises fait suivre le système absorbeur d'un tube de Liebig contenant une solution mesurée et titrée de permanganate acide : elle n'a

jamais subi la moindre réduction. Si l'on se place dans l'hypothèse de la formation préliminaire d'anhydride azoteux, on doit admettre qu'elle est si rapide qu'aucune portion d'oxyde

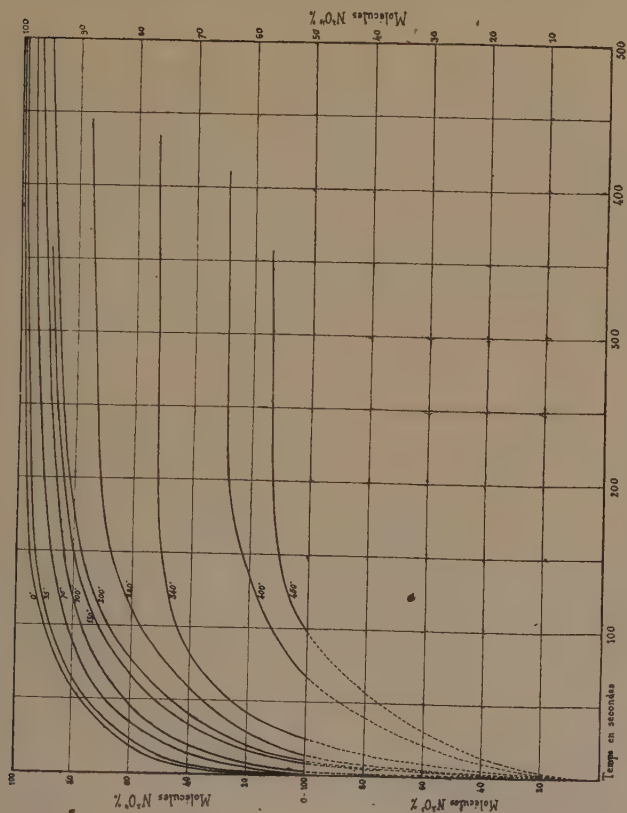


Fig. 2 - Vitesse d'oxydation de l'oxyde azotique

azotique n'y échappe, quelque brève que soit la durée de contact des gaz. Si l'on admet au contraire la formation immédiate du peroxyde, on doit supposer que, quelles que soient les conditions de nos expériences, au moins 50 o/o de ce corps est formé avant qu'il se soit écoulé un intervalle de temps mesurable. Et ici intervient la seconde remarque qui s'impose à l'attention : à partir de 150°, il se passe plusieurs

secondes avant que la moitié de l'oxydation (mesurée en N^2O^5 ou en NO^2) soit dépassée, bien qu'elle paraisse atteinte immédiatement. Ce fait se traduit dans les courbes par une discontinuité difficilement explicable. Il faut admettre, dans la première hypothèse, que la formation de l'anhydride azoteux est si rapide qu'elle échappe à toute mesure, puis qu'après un temps d'arrêt, elle est suivie de la transformation en peroxyde. Les courbes d'oxydation à 150° et au-dessus seraient donc constituées par une verticale se confondant pratiquement avec l'ordonnée à l'origine, puis par une horizontale, enfin suivie de la courbe marquant l'oxydation de l'anhydride azoteux en peroxyde d'azote.

Dans l'hypothèse de la formation immédiate du peroxyde, au contraire, les courbes devraient partir directement de l'origine, comme nous l'avons figuré en traits interrompus pour la partie qui échappe à l'observation. Voyons donc par quel mécanisme pourrait s'expliquer le fait que l'on trouve toujours exactement 50 o/o d'oxyde azotique non oxydé et 50 o/o transformé en peroxyde. Il suffit pour cela, et cette vue est légitimée par les expériences dont le détail sera donné au chapitre IV, de considérer que le mélange $NO + NO^2$ agit exactement comme l'anhydride azoteux, grâce à la petite quantité de ce dernier qui y subsiste. Dans le cas de nos expériences au-dessus de 100° , la portion de peroxyde d'abord formée dans la chambre à réaction s'unirait à une quantité équimoléculaire d'oxyde azotique non encore oxydé, pour donner de l'anhydride azoteux aussitôt absorbé par l'acide sulfurique. Il en serait ainsi tant que la moitié de l'oxyde azotique initial ne serait pas oxydé; dès que cette proportion serait dépassée, le surplus de peroxyde se dissoudrait directement en donnant de l'acide nitrosulfonique et de l'acide nitrique, ce dernier n'apparaissant donc que lorsque l'oxydation dépasse 50 o/o.

Mais lorsque, à cause de la brièveté du contact et de l'élévation de la température, les conditions de l'expérience sont

telles que moins de 50 o/o de l'oxyde azotique est oxydé, comment expliquer que l'on en trouve néanmoins la totalité absorbée à l'état d'acide nitrosulfonique, c'est-à-dire correspondant à la transformation complète en anhydride azoteux, ou bien à la transformation de 50 o/o en peroxyde ? Il faut alors recourir à une autre hypothèse, assez vraisemblable vu ce que l'on connaît de la rapidité d'oxydation à la température ordinaire : les gaz, refroidis dès qu'ils ont subi le contact du liquide absorbant, continuent à réagir en traversant celui-ci, chaque portion d'oxyde azotique aussitôt oxydée se combinant à celui non encore oxydé, et donnant avec l'acide sulfurique de l'acide nitrosulfonique. Cela oblige à supposer que la vitesse de la réaction $\text{NO} + \text{NO}^2 = \text{N}^2\text{O}^3$ est excessivement grande, bien que la limite de combinaison soit peu élevée.

Dans ces conditions, la méthode utilisée ne pourrait donner de renseignements que pour les taux de réaction supérieurs à 50 o/o.

Ordre de la réaction. — Nous allons examiner maintenant ce qu'on peut déduire des chiffres donnés plus haut au point de vue de l'ordre des réactions, de leurs constantes de vitesse et de leur coefficient de température. D'une façon générale, nous avons trouvé une réaction nettement du 2^e ordre en nous plaçant dans l'hypothèse de la formation intermédiaire de l'anhydride azoteux ; au contraire, si l'on opère les calculs en admettant l'oxydation immédiate en peroxyde, il est impossible de déduire des constantes fixes, quel que soit l'ordre adopté, en particulier le 3^e. Enfin, nous avons trouvé nous aussi un coefficient de température inférieur à l'unité, cela dans une échelle étendue (de 0° à 525°), et, chose à remarquer, identique à celui donné par Bodenstein, bien que calculé d'après des hypothèses essentiellement différentes.

Tout d'abord, nous observerons que nos chiffres nous ont permis de tracer des courbes très régulières, passant par

presque tous les points résultant des mesures ; un très petit nombre seulement ont été, dans les calculs qui suivent, remplacés par les chiffres interpolés. Ce sont :

A 0°	pour	62 sec.	de contact,	81,5 NO ² o/o	au lieu de 80,1
A 75°	—	323 sec.	— —	94,0 NO ² o/o	au lieu de 91,9
A 100°	—	18,2	— —	38,2 NO ² o/o	au lieu de 40,0
		325 sec.	— —	91,0 NO ² o/o	au lieu de 88,8
A 150°	—	71 sec.	— —	61,6 NO ² o/o	au lieu de 60,8
A 200°	—	14 sec.	— —	12,0 NO ² o/o	au lieu de 15,9

Les durées ayant servi à l'établissement des constantes données dans le Tableau I sont, jusqu'à 100°, celles indiquées dans ce Tableau ; mais au-dessus de 100°, elles ont été diminuées du temps que l'oxydation de l'anhydride azoteux semble mettre avant de commencer à se manifester, c'est-à-dire de :

7 secondes	à	150°
8	—	200°
12	—	280°
25	—	340°
65	—	400°
100	—	450°

Nous avons d'abord calculé l'ordre n de la réaction par la méthode de Van't Hoff ; on sait qu'en prenant les vitesses moyennes v_1 et v_2 dans deux intervalles de temps, et les concentrations moyennes du corps réagissant dans les mêmes intervalles, $a - x_1$ et $a - x_2$ (a étant la proportion initiale de ce corps, x_1 et x_2 les proportions disparues aux temps θ_1 et θ_2), on a :

$$n = \frac{\log \frac{v_1}{v_2}}{\log \frac{a - x_1}{a - x_2}}.$$

Pour les températures supérieures à 300°, où la réaction est limitée par la réaction inverse, la concentration initiale a doit être remplacée par la valeur limite ; comme nos expériences n'ont pas été prolongées suffisamment longtemps

pour atteindre une valeur constante de x , nous avons admis, par une extrapolation assez arbitraire, les limites suivantes :

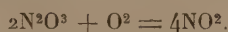
340°		54 o/o
400°		33 o/o
450°		15 o/o

Nous avons ainsi trouvé pour n les valeurs suivantes :

Températures :

0°	35°	75°	100°	150°	200°	280°	340°	400°	450°
$n = 2,11$	$1,51$	$1,93$	$1,98$	$2,20$	$2,10$	$2,17$	$2,02$	$1,78$	$1,80$

Soit une valeur moyenne de n égale à 1,96, suffisamment proche de 2 pour qu'on puisse admettre la réaction comme bimoléculaire, bien que cela ne s'accorde pas avec l'équation stœchiométrique, qui se présente comme trimoléculaire :



Mais on sait qu'il arrive fréquemment de constater de telles divergences entre l'ordre fourni par la cinétique et celui indiqué apparemment par l'équation de la réaction. Nous savons d'ailleurs que Bodenstein et Wourtzet ont déduit de leurs observations un ordre égal à 3, mais celles-ci étaient faites par une méthode essentiellement différente de la nôtre (mesure de la contraction), en présence d'un grand excès d'oxygène, et portaient sur des pressions d'oxyde azotique beaucoup plus faibles que dans notre cas, celles de Bodenstein de 4,5 à 9,4 mm., celles de Wourtzet de 2,5 à 7 mm., au lieu de 214 mm. dans nos expériences. Les mesures récentes de Briner et Malet (89), quoique portant sur des concentrations plus fortes que celles mises en œuvre par les auteurs ci-dessus, n'ont pas dépassé une pression d'oxyde azotique de 30 mm. environ.

Si l'on examine maintenant les valeurs individuelles de n données ci-dessus, on s'aperçoit que les plus rapprochées de la valeur moyenne sont celles comprises entre 75° et 280°; le tableau I montre également que les coefficients k n'offrent une constance satisfaisante qu'à ces températures; à 0° et

à 35°, la constance de k est peu satisfaisante, ce qui n'est pas étonnant après ce que nous avons exposé sur les causes d'erreur dans la mesure des durées de contact à ces températures. Mais depuis 75° jusqu'à la limite de réversibilité de la réaction, les valeurs de k , qui ont été calculées d'après la formule des réactions bimoléculaires :

$$k = \frac{x}{a\theta(a-x)}$$

sont généralement bonnes. On doit écarter celles correspondant à une faible durée de contact à cause de l'impossibilité de maintenir la température au degré fixé ; de même, les valeurs de k correspondant à une réaction presque complète ne peuvent être prises en considération, car toutes les erreurs inévitables relatives à la composition des mélanges gazeux, aux procédés d'analyse, etc., s'accumulent sur la faible quantité de gaz résiduaire. C'est ainsi, par exemple, que nos expériences ont été faites avec les proportions 1 vol. NO + 2,5 vol. d'air, ce qui ne correspond qu'à peu près à NO + 0,5 O₂ : l'air contenant 21 0/0 d'oxygène, ce gaz est en léger excès, sans importance dans la plus grande partie du cours de la réaction, mais susceptible vers la fin de représenter une quantité sensible quand il ne reste plus que quelques centièmes d'oxyde azotique. La marche de la réaction risque d'en être modifiée, car la pression partielle de l'oxygène peut à ce moment être considérée comme constante.

Enfin, une autre raison d'ordre purement arithmétique doit rendre suspectes les valeurs de k correspondant à une oxydation trop ou trop peu avancée : c'est que dans l'expression

$$\frac{x}{\theta(a-x)}$$

le facteur θ est petit au commencement de la réaction, le facteur $(a-x)$ à la fin, et une erreur sur leur valeur se répercutera très amplifiée sur k .

Nous avons donc écarté les valeurs de k indiquées entre

parenthèses dans le tableau I et qui correspondent soit aux expériences dans lesquelles la température s'est élevée spontanément au-dessus de la valeur fixée, soit à celles dans lesquelles le taux d'oxydation a dépassé 98 o/o. Les autres présentent une constance que l'on peut estimer satisfaisante, sauf à 0° et 35°, pour les raisons déjà indiquées.

Ces valeurs de k permettent de déduire pour chaque température les valeurs moyennes suivantes ⁽¹⁾ :

0°	k moyen	$\times 10^4 =$	10,17
35°	—	=	7,53
75°	—	=	4,62
100°	—	=	3,25
150°	—	=	2,59
200°	—	=	2,15
280°	—	=	1,41

Coefficient de température. — La décroissance de ces valeurs met en évidence ce phénomène singulier, signalé pour la première fois en même temps par Bodenstein et par Foerster (43), et sur lequel le premier de ces auteurs est revenu depuis, d'une réaction dont la vitesse décroît quand la température s'élève. Si nous calculons le coefficient de température pour une élévation de 10°, en appliquant l'équation de Van't Hoff :

$$\log_{10} k = a + bt$$

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 10^{10b}$$

nous trouvons les valeurs suivantes :

$$\text{Entre 0 et 35°}, \frac{k_{t+10}}{k_t} = 0,918$$

(1) Bien que nous ayons également calculé k en nous plaçant dans l'hypothèse de l'oxydation directe de l'oxyde azotique en peroxyde d'azote, nous n'avons pas donné les valeurs trouvées, car elles ne présentent aucune constance, que l'on considère la réaction comme du 2° ou du 3° ordre.

Entre 35 et 75° . .	= 0,885
— 75 et 100° . .	= 0,870
— 100 et 150° . .	= 0,952
— 150 et 200° . .	= 0,962
— 200 et 280° . .	= 0,947
Valeur moyenne . .	= 0,922

Rappelons que Bodenstein a trouvé pour l'intervalle 0°-90° une moyenne égale à 0,931.

En appliquant la formule d'Arrhenius :

$$k_{t_2} = k_{t_1} e^{A \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

ou
$$\log \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = A \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

on peut calculer la constante A en prenant deux valeurs quelconques de k, par exemple $k_{75} = 4,62 \times 10^{-4}$ et $k_{280} = 1,41 \times 10^{-4}$, et l'on trouve $A = -470$ (La valeur négative de A exprime précisément l'influence retardatrice de l'élévation de température). En se servant de la valeur de A pour calculer les coefficients k, on a :

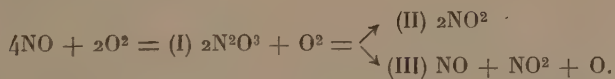
$k \times 10^4$	Calculé	Observé
0°	11,14	10,17
35°	7,00	7,53
75°	(4,62)	(4,62)
100°	3,73	3,26
150°	2,62	2,59
200°	1,98	2,15
280°	(1,41)	(1,41)

Sans être excellente, la concordance est néanmoins assez satisfaisante.

Mécanisme de l'oxydation de l'oxyde azotique. — En se plaçant dans l'hypothèse de la formation préalable de l'anhydride azoteux, puis de son oxydation en peroxyde, on trouve donc des valeurs de k d'une constance convenable, dans la zone de température où l'on peut considérer la réaction comme complète. Cependant, si cette hypothèse est inexacte,

les bases mêmes des calculs sont tout à fait fallacieuses, puisque l'estimation du degré d'avancement de la réaction, aussi bien que celle des durées de contact, deviennent arbitraires. Comment accorder ces déductions avec le fait incontestable de la décomposition très avancée de l'anhydride azoteux ?

Nous croyons qu'on peut admettre la formation transitoire de l'anhydride azoteux, ce qui n'implique d'ailleurs nullement une discontinuité dans la marche de la réaction, comme Raschig l'avait cru constater ; il suffit de supposer, non que tout l'oxyde azotique a besoin d'être transformé en anhydride azoteux avant que celui-ci commence à s'oxyder, mais que cet anhydride azoteux, en partie poursuit son oxydation, en partie se dissocie, au fur et à mesure qu'il se forme. Un tel mécanisme permettrait d'expliquer l'action anormale de la température sur ce processus, sans faire intervenir le corps hypothétique NO^3 , ainsi que le fait Foerster. Supposons en effet que sur le nombre de molécules d'anhydride azoteux formées par le début de l'oxydation de l'oxyde azotique, une partie poursuive son oxydation, tandis que le reste se décompose en $\text{NO} + \text{NO}^2$:



On peut tout d'abord supposer que la réaction (I) s'effectue avec une vitesse très grande par rapport à celle des deux autres, puis, l'anhydride azoteux produit dans la réaction (I) se partagerait entre les réactions (II) et (III) en deux fractions, qui varient suivant la température, la fraction décomposée suivant (III) gagnant en importance, au détriment de l'oxydation suivant (II), à mesure que la température s'élève. Cette supposition n'a rien d'absurde, car il résulte des travaux de Dixon et de ceux de Wourtzet, que la dissociation de l'anhydride azoteux est de plus en plus avancée à mesure que la température augmente. Par exemple, admettons que le

produit de (I), $2\text{N}^2\text{O}^3 + \text{O}^2$, se partage, à une température t , par fractions égales entre les processus (II) et (III); considérons un temps θ au bout duquel chacune des réactions (II) et (III) soit accomplie à 50 o/o. Nous serons en présence des quantités suivantes des corps envisagés :

Reste de la réaction (I). $1\text{N}^2\text{O}^3 + 1\text{O}$ (ou $1\text{NO} + 1\text{NO}^2 + 1\text{O}$)

Provenant de l'oxydation 1NO^2

Provenant de la décomposition $0,5\text{NO} + 0,5\text{NO}^2 + 0,5\text{O}$

qui, analysées d'après la méthode d'absorption sulfurique, équivaldront à $1,5 \text{N}^2\text{O}^3 + 1\text{NO}^2$, et mesurées en volume (en faisant abstraction de la polymérisation du peroxyde et de la petite quantité d'anhydride azoteux subsistant), représenteront 9,5 volumes.

Considérons les mêmes produits à une température $t' > t$, et admettons qu'au bout du même temps θ , les réactions soient accomplies à 60 o/o (ce qui concorde avec l'hypothèse des coefficients de températures tous supérieurs à l'unité), mais supposons que le produit de (I) soit partagé de telle façon que les $3/4$ réagissent suivant (III) et que $1/4$ seulement s'oxyde suivant (II).

Nous obtiendrons :

Reste de la réaction (I) $0,8 \text{N}^2\text{O}^3 + 0,8\text{O}$ (ou $0,8 \text{NO} + 0,8 \text{NO}^2 + 0,8 \text{O}$)

Provenant de l'oxydation $0,6 \text{NO}^2$

Provenant de la décomposition $0,9 \text{NO} + 0,9 \text{NO}^2 + 0,9 \text{O}$

A l'analyse, ces quantités équivaldront à $1,7 \text{N}^2\text{O}^3 + 0,6 \text{NO}^2$ et leur mesure fournira 9,7 volumes. Que l'on apprécie la marche de la réaction d'ensemble par l'analyse chimique ou par la mesure de la contraction, elle apparaîtra plus lente à t'^0 qu'à t^0 , bien que chacune des réactions partielles soit plus rapide.

Il serait encore loisible de considérer que les deux réactions finales peuvent avoir des coefficients de température supérieurs à l'unité, mais inégaux, alors que nous les avons

supposé égaux dans l'exemple ci-dessus, simplifié à dessein. Dès lors, il suffit que le coefficient de température de (III) soit assez supérieur à celui de (II) pour que, en dépit de l'accroissement de tous deux par élévation de température, l'ensemble des réactions marque un recul.

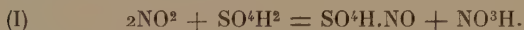
Cette explication ne peut avoir que la valeur d'une hypothèse, mais elle nous paraît rendre un compte suffisamment exact des faits constatés, et elle a le mérite de dispenser de toute présence de corps hypothétiques, tels que ceux dont l'intervention a été mise en jeu par Raschig et par Foerster.

Conclusion. — La réaction d'oxydation de l'oxyde azotique, réalisée avec une concentration élevée de ce gaz et mesurée par des méthodes chimiques, se manifeste comme du second ordre. Aussi loin qu'elle ait été étudiée, sa vitesse diminue lorsque la température s'élève; cette singularité peut s'expliquer par une formation intermédiaire d'anhydride azoteux, suivie de la décomposition partielle de ce corps.

CHAPITRE IV

MÉCANISME DE L'ABSORPTION DES OXYDES D'AZOTE

L'action du peroxyde d'azote sur l'acide sulfurique concentré peut se représenter par :



Quant à celle de l'anhydride azoteux on l'a longtemps écrite ainsi :



Mais, d'après les vues de Lunge, l'anhydride azoteux étant dissocié en $NO + NO^2$, cette représentation n'était plus admissible ; il supposait donc que dans le mélange résultant de la dissociation, le peroxyde réagit d'abord suivant (I), puis que l'oxyde azotique réagit ensuite sur l'acide nitrique formé :



L'ensemble des réactions (I) et (III), aboutit donc au même état final que la réaction (II), sans qu'on ait besoin de faire intervenir l'anhydride azoteux supposé complètement dissocié.

Mais pour expliquer par ce mécanisme l'absorption extrêmement rapide de l'anhydride azoteux (ou du mélange gazeux se comportant comme tel), on admettrait donc l'intervention superposée de deux réactions, dont la première est déjà plus lente que la réaction totale. Quant à la seconde, les données faisaient défaut, car elle n'a pas été étudiée à ce point de vue.

Absorption de l'oxyde azotique. — Nous nous sommes efforcé de combler cette lacune en examinant l'action de l'oxyde azotique sur un mélange sulfo-nitrique à 7,54 o/o NO^3H . 10 cm³ de ce mélange, pesant 17 g. 839, sont placés dans un cloez maintenu à 15°, et traversés par un lent cou-

rant d'oxyde azotique à 96,5 o/o de gaz pur. D'après l'équation (III), ils doivent fixer 1 g. 283. Ils fixent :

Après 45 min.	Après 2 heures	Après 3 heures	Après 4 heures
0 g. 532	0 g. 727	0 g. 806	0 g. 896

Cet essai montre que la réaction (II) est très lente et que la fixation de l'oxyde azotique est très imparfaite, car il en est passé de 6 l. à 7 l., pour moins de 0 l. 700 retenus.

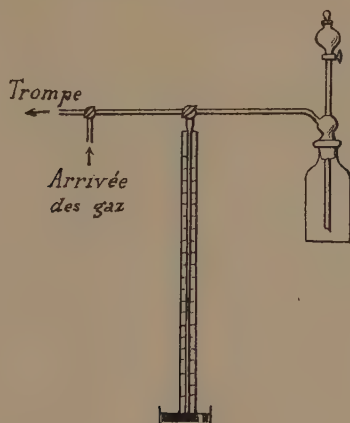


Fig. 3.

La même expérience a été répétée à 100° ; à cette température, la tension de vapeur de l'acide nitrique dans le mélange n'est plus négligeable et une partie est entraînée, ainsi qu'on le constate par un essai préliminaire avec un gaz inerte. La réaction est plus rapide qu'à 15°, puisque l'augmentation de poids est, malgré cela, de 0 g. 699 après 30 minutes. Il se superpose en outre une action oxydante plus énergique de l'acide nitrique, marquée par la formation de vapeurs nitreuses, et sur laquelle nous reviendrons dans les chapitres suivants.

La réaction (III) étant ainsi démontrée peu rapide, il était

intéressant de comparer l'absorption de l'oxyde azotique par un mélange sulfo-nitrique, qui se passe suivant (III), avec celle de l'anhydride azoteux qui d'après Lunge, étant dissocié, doit exiger la succession de (I) et de (III) et devrait donc être plus lente. Or, nos expériences nous ont montré que c'est l'inverse qui a lieu : l'anhydride azoteux, ou le résultat de sa dissociation, est l'objet d'une absorption extrêmement rapide par l'acide sulfurique, alors que l'oxyde azotique n'est absorbé que lentement par le mélange sulfo-nitrique.

L'absorption a été évaluée par la méthode manométrique, à l'aide du dispositif suivant (fig. 3) : un flacon cylindrique

TABLEAU II. — *Absorption de l'oxyde azotique par un mélange sulfo-nitrique.*

Numéro de l'expérience	3	10	11
Pression initiale dans l'appareil.	740	781	777
Pression après 1 minute. . . .	729	717	750
— 2 minutes	715	701	738
— 5 —	675	664	705
— 10 —	609	618	647
— 20 —	482	541	557
— 30 —	365	484	484
— 60 —	75	363	344
— 90 —	27	»	251
— 240 —	»	»	67

est muni d'un bouchon rodé, portant deux tubulures, l'une qui donne passage à un tube entonnoir à robinet, l'autre horizontale, soudée à un robinet à trois voies dont la branche inférieure se prolonge par un tube vertical de faible diamètre servant de manomètre à mercure, tandis que la branche horizontale libre sert à l'introduction des gaz. Soit par déplacement, soit en opérant un vide préalable, on peut remplir d'oxyde azotique le flacon, dont la contenance est connue ; puis on y envoie un volume mesuré d'oxygène, sa rentrée étant facilitée par la contraction qui se produit aussitôt la réaction commencée. On attend assez longtemps pour qu'elle

soit complète, le récipient étant maintenu à la température convenable au moyen d'un bain d'eau. Puis on met en communication avec le manomètre, on introduit le réactif par le tube à entonnoir, et on observe l'ascension du mercure.

Afin de varier les conditions de l'expérience, la quantité d'absorbant a été prise tantôt en fort excès, tantôt à peine supérieure à la quantité théorique.

Les résultats fournis par un grand nombre de mesures, dont nous donnerons seulement quelques-unes, demeurent comparables et se classent en deux groupes, bien différenciés par les courbes de la figure 4, qui indique la pression dans l'appareil en fonction du temps : réaction lente quand on s'adresse à l'oxyde azotique, réaction très rapide quand il a été additionné d'oxygène, que ce soit l'acide sulfurique ou le sulfo-nitrique qui serve d'absorbant.

L'absorption portait sur 425 cm^3 d'oxyde azotique à 96,5 o/o de pureté, le réactif étant constitué par un mélange de 7,54 o/o acide nitrique, 81,70 o/o acide sulfurique, 10,76 o/o eau. Dans l'expérience 3, on employait 15 cm^3 de ce mélange, ce qui représente un grand excès, dans les expériences 10 et 11, 5 cm^3 seulement, ce qui ne fait plus qu'un excès de 20 o/o sur la quantité théorique d'acide nitrique correspondant à la réaction (III). On voit que celle-ci est lente et progressive, surtout lorsque l'acide nitrique n'est qu'en faible excès.

Absorption des oxydes supérieurs. — Au contraire, lorsqu'au lieu de faire agir sur l'acide nitrique de l'oxyde azotique seul, on met en présence d'acide sulfurique cet oxyde azotique préalablement oxydé — quel qu'en soit le degré d'oxydation — la réaction revêt une tout autre allure, la différence étant rendue frappante par la traduction graphique. Les expériences résumées dans le tableau III présentent ainsi une similitude qui les classe nettement à part des trois premières. L'absorbant a toujours été constitué par 10 cm^3 d'acide sulfurique 66° B. sauf dans l'expérience 5, où l'on a

pris 15 cm³ de sulfo-nitrique, afin d'être placé dans les mêmes conditions que l'expérience 3. Dans les expériences 5, 6, 7 et 9, l'oxydation de l'oxyde azotique a été effectuée par l'air, au lieu de l'être par l'oxygène comme dans les autres ; pour pouvoir introduire la quantité d'air fixée, la pression initiale de l'oxyde azotique était convenablement réduite. La quantité d'air était, dans l'expérience 7, insuffisante pour

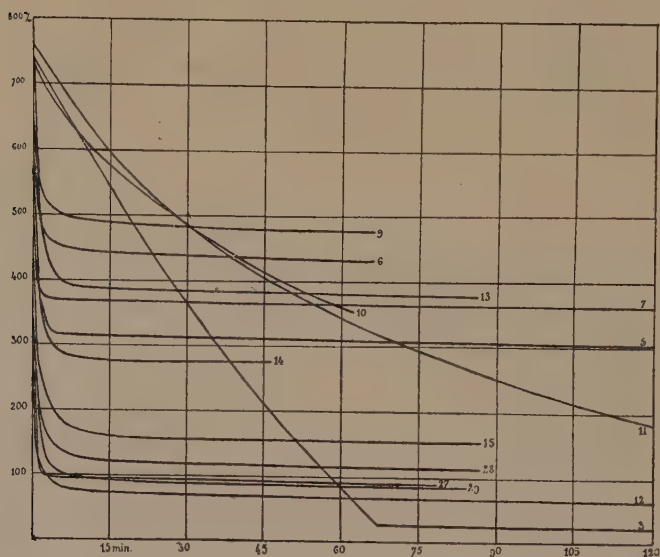


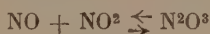
Fig. 4.

correspondre à la formation de l'anhydride azoteux, si bien qu'il restait de l'oxyde azotique non transformé ; dans l'expérience 6, elle était intermédiaire entre celles correspondant à l'anhydride azoteux et au peroxyde ; dans l'expérience 9, elle était en excès par rapport à la formation du peroxyde ; enfin, dans l'expérience 5, elle correspondait à peu près à cette formation.

TABLEAU III. — Absorption des oxydes supérieurs de l'azote.

Numéro de l'expérience	29	12	27	28	15	14	13	7	6	9	5
Etat d'oxydation	$\left\{ \begin{array}{l} \text{N}_2\text{O}^1 \text{ o/o} \\ \text{N}_2\text{O}^3 \text{ o/o} \end{array} \right.$	12,8 87,2	19,5 80,5	44,0 56,0	95,8 4,2	100 faible excès O	100 grand excès O	»	»	»	»
Pression initiale dans l'appareil	647	610	669	564	635	686	795	553	679	631	572
Pression après 10 secondes	»	410	»	»	495	616	725	503	619	621	»
— 30 —	387	240	320	351	370	521	655	453	549	592	517
— 1 minute —	300	150	172	263	304	436	573	406	504	567	417
— 2 —	177	116	112	192	250	352	475	378	478	536	359
— 5 —	109	84	95	140	190	293	404	370	454	503	318
— 10 —	96	74	93	124	168	280	389	368	444	492	»
— 20 —	89	70	92	»	157	276	385	»	»	485	»
— 30 —	»	70	»	»	156	»	»	»	»	»	»
— 60 —	87	69	92	116	155	»	383	366	433	477	»

Conclusion. — De l'ensemble de ces essais, on peut conclure que le mécanisme de l'absorption de l'oxyde azotique par $\text{SO}_3\text{H}^2 + \text{NO}^3\text{H}$ est entièrement différent de celui de l'absorption des produits d'oxydation de ce gaz par l'acide sulfurique. Les réactions étudiées ne se passant pas en milieu homogène, on ne peut déterminer leur ordre en se basant sur la mesure de leur vitesse. Néanmoins, la différence d'allure est assez frappante pour démontrer que l'on n'est pas fondé à affirmer que des gaz nitreux dont la composition d'ensemble est voisine de N^2O^3 se comportent comme s'ils étaient dissociés en $\text{NO} + \text{NO}^2$, c'est-à-dire se dissolvent suivant le processus représenté par les équations (I) et (III). Bien que la proportion de N^2O^3 réel y soit minime, c'est ce corps qui, grâce à sa grande vitesse de réaction, sert d'intermédiaire à la dissolution ; dans la réaction équilibrée :



étudiée par Wourtz, l'équilibre est constamment rompu lorsqu'on est en présence d'acide sulfurique, par suite de l'action de cet acide sur l'anhydride azoteux. Celui-ci est reformé aussitôt, absorbé de nouveau, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le mélange gazeux tout entier ait réagi, de sorte que la réaction d'ensemble peut se formuler suivant l'équation (II) donnée plus haut.

Ce mécanisme ne s'applique pas seulement à l'absorption par l'acide sulfurique, mais aussi l'absorption par l'eau et par les solutions aqueuses. Dans ce cas, au lieu d'offrir la même simplicité qu'avec l'acide sulfurique, il est compliqué par des réactions accessoires, telles que celles exposées dans le Chapitre I^{er} à propos de l'action des lessives alcalines. L'étude de l'action de l'eau fera l'objet des chapitres suivants.

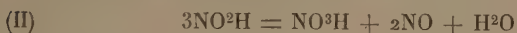
CHAPITRE V

ÉQUILIBRES EN PRÉSENCE D'EAU

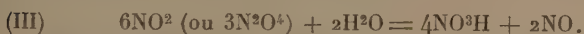
L'action de l'eau en excès sur le peroxyde d'azote peut se représenter par la réaction :



L'acide azoteux formé est instable dans les circonstances habituelles et se décompose immédiatement :



si bien que l'on peut résumer en une seule de ces deux réactions en les additionnant ; on a alors :



L'acide nitrique et l'oxyde azotique sont en effet le résultat final de l'action de l'eau sur le peroxyde d'azote, s'ils ne se trouvent pas en présence d'oxygène ; dans le cas contraire, l'oxyde azotique mis en liberté régénère le peroxyde d'azote, et les réactions ci-dessus se reproduisent ; de sorte que chaque cycle représenterait l'oxydation totale en acide nitrique des $\frac{2}{3}$ de l'oxyde azotique produit dans le cycle précédent, alors que $\frac{1}{3}$ serait périodiquement remis en liberté. Mais d'après ce que nous savons maintenant des propriétés de l'anhydride azoteux et de sa façon de réagir, il y a lieu de se rendre compte si ce corps n'intervient pas dans les réactions ci-dessus. On voit tout l'intérêt qu'offre ce point, puisque ce sont ces réactions qui constituent la dernière étape de la fabrication de l'acide nitrique synthétique.

Cette étude a été effectuée partie au moyen d'appareils de laboratoire, partie sur des installations industrielles de très grande capacité, ce qui permettait une vérification précieuse des résultats obtenus en petit, en les étendant à des durées et des surfaces de contact infiniment plus grandes, à l'abri des variations accidentelles.

Appareil et méthodes d'analyse. — Il s'agissait de réaliser le contact, d'un côté, des vapeurs nitreuses et de l'air en excès, d'un autre côté, de l'eau de plus en plus chargée d'acide nitrique, de façon à mettre en présence tous les corps entrant dans les réactions ci-dessus. Le dispositif expérimental était constitué par l'appareil décrit au Chapitre III. En réglant au préalable les durées de contact de l'oxyde azotique et de l'air, ainsi que leurs proportions, nous pouvions, en nous basant sur les résultats déjà acquis, obtenir avec une approximation suffisante des mélanges de peroxyde d'azote et d'anhydride azoteux de la composition désirée. Ces vapeurs nitreuses passaient dans un tube en U contenant de la ponce imbibée d'eau ou d'acide nitrique à diverses concentrations, puis dans l'appareil d'analyse. Celui-ci comportait le dispositif précédemment décrit, c'est-à-dire un tube à trois boules contenant de l'acide sulfurique pur à 66° Bé, suivi d'un tube en U à ponce sulfurique. Mais il devait être précédé d'un réactif capable d'arrêter la vapeur d'eau et d'acide nitrique, formés dans la réaction ou entraînés, tout en laissant passer le mélange gazeux à examiner. Nous avons expérimenté dans ce but d'assez nombreuses substances : l'anhydride phosphorique donne de bons résultats pour retenir l'eau et l'acide nitrique faible; mais celui-ci n'est qu'incomplètement retenu quand sa concentration dépasse 20° Bé. Nous nous sommes arrêté à un mélange de sulfate de cuivre anhydre, qui absorbe l'eau, et de carbonate de calcium, qui absorbe l'acide nitrique en dégageant de l'acide carbonique. L'action d'un tel mélange sur le peroxyde d'azote et l'anhydride azoteux est nulle, comme nous l'avons vérifié au moyen de vapeurs nitreuses de composition connue.

Le sulfate de cuivre et le carbonate de calcium en poudre, additionnés de ponce en grains pour augmenter la surface de contact et permettre la circulation des gaz, étaient contenus dans un tube en U, le tube abducteur des gaz plongeant jusqu'au sein du mélange afin d'éviter la condensation

de gouttes liquides sur lesquelles les vapeurs nitreuses auraient pu réagir. Le tube en U était suivi d'un autre plus petit, renfermant de la ponce phosphorique, pour absorber les traces d'eau qui auraient échappé au premier réactif.

Il est évident que les vapeurs nitreuses ne sont pas saisies par le dispositif d'analyse dans l'état d'équilibre où elles se trouvent avant d'avoir été desséchées ; en effet, après avoir été privées d'eau et d'acide nitrique, elles réagissent, grâce à l'excès d'air, suivant le rythme que nous avons déjà étudié, c'est-à-dire tendent à se transformer intégralement en peroxyde d'azote. Mais, connaissant le volume libre du tube sécheur et le débit par unité de temps, on peut savoir pendant quelle durée cette transformation se poursuit avant l'absorption par l'acide sulfurique.

Pour confirmer par l'expérience ces déductions basées sur les résultats obtenus dans la première partie de ce travail, nous avons soumis à l'analyse des gaz prélevés dans une même enceinte, les conditions étant identiques, sauf la durée de séjour dans l'appareil, que l'on pouvait faire varier en modifiant la vitesse d'aspiration. Nous avons ainsi trouvé :

Pour une durée de séjour de 4 secondes :	NO ² o/o à la sortie	= 6,7
—	9	—
—	26	—
		11,9
		54,8

On voit que si l'on pouvait augmenter indéfiniment la vitesse du parcours, on trouverait dans ce cas particulier tous les produits nitreux constitués par l'anhydride azoteux, ou par le mélange équimoléculaire NO + NO² agissant comme lui. Aussi avons-nous adopté une vitesse qui permette à l'absorption des gaz d'être complète, tout en restreignant le plus possible la peroxydation ; elle était telle que la durée de séjour dans le tube sécheur se trouvait de 5 secondes environ, correspondant, vu la température (50°) et la dilution des gaz, à 8 ou 10 o/o de peroxyde formé en supplément de celui pouvant exister auparavant.

Action de l'eau. — Des vapeurs nitreuses sont formées

dans l'appareil par l'action de l'oxyde azotique et de l'air en grand excès (proportion $\text{NO} + \text{O}^2$), avec une durée de contact suffisante pour qu'elles contiennent 95 o/o de peroxyde d'azote. Elles passent sur de la ponce imprégnée d'eau distillée, puis traversent le système desséchant et enfin sont recueillies dans l'appareil à analyse. Elles contiennent alors :

N^2O^3 o/o	91,8
N^2O^4 o/o	8,2

Abstraction faite de la petite quantité de peroxyde reformée dans le tube sécheur, on constate que la réduction en anhydride azoteux a été complète.

Action de l'acide nitrique dilué. — Les vapeurs nitreuses extraites d'une enceinte ⁽¹⁾ où elles ont été en contact intime avec de l'acide nitrique à 13 o/o (10 Bé, $D = 1,073$) donnent à l'analyse :

N^2O^3 o/o. . . .	93,3
N^2O^4 o/o	6,7

Après le contact avec de l'acide nitrique à 19 o/o (15° Bé, $D = 1,110$) :

N^2O^3 o/o	93,5
N^2O^4 o/o	6,5

Après le contact avec de l'acide nitrique à 31 o/o (23°4 Bé, $D = 1,190$) :

N^2O^3 o/o	93,8
N^2O^4 o/o	6,2

Après le contact avec de l'acide nitrique à 42 o/o (30° Bé, $D = 1,265$) :

N^2O^3 o/o	94,3
N^2O^4 o/o	5,7

(1) Ces diverses enceintes sont les tours de condensation de l'acide nitrique provenant de l'oxydation de l'ammoniaque ; les tours les plus éloignées vers la queue de l'appareil sont arrosées par les acides les plus faibles, dont le degré croît à mesure que l'on se rapproche de l'entrée des vapeurs nitreuses, sans qu'il dépasse environ 35° Bé, pour la raison qu'il sera exposée plus loin.

Dans ces quatre essais, le résultat est le même qu'avec l'eau pure.

Action de l'acide nitrique concentré. — Ce résultat change aussitôt que la concentration de l'acide nitrique dépasse le dernier chiffre indiqué ; c'est ainsi que lorsque l'on passe à l'acide à 47,5 o/o (33°5 Bé, D = 1,300), les vapeurs nitreuses offrent après le contact la composition suivante :

N ² O ³ o/o	69,2
N ² O ⁴ o/o	30,8

La réduction du peroxyde d'azote en anhydride azoteux n'est plus complète, il s'établit un équilibre; voyons ce qu'il devient en augmentant encore la concentration de l'acide nitrique et cette fois, au lieu de partir de vapeurs nitreuses constituées presque uniquement par du peroxyde d'azote, formons-les dans la proportion exacte N²O³ et envoyons-les aussitôt sur de l'acide nitrique à 62 o/o (40° Bé, D = 1,383). Elles contiennent à la sortie :

N ² O ³ o/o	68,4
N ² O ⁴ o/o	31,6

Il est manifeste que l'anhydride azoteux a été partiellement oxydé.

Si, dans les mêmes conditions, on emploie l'acide nitrique à 94 o/o (48° Bé, D = 1,500), l'oxydation est à peu près complète, comme le montre la composition des gaz à la sortie :

N ² O ³ o/o	2,8
N ² O ⁴ o/o	97,2

Comme il n'y a pas d'oxygène en excès, l'oxydation ne peut être due qu'à l'acide nitrique. On aurait donc :



Cette dernière expérience vérifie en effet quantitativement la réaction ci-dessus ; ce serait l'inverse de celle qui se passe en solution étendue ;



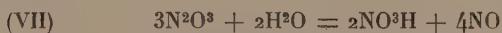
et qui est immédiatement suivie de la décomposition de l'anhydride azoteux.

Il est à remarquer que cette action oxydante de l'acide nitrique sur l'anhydride azoteux n'a jamais été signalée, à notre connaissance, alors que son action sur l'oxyde azotique est au contraire bien connue depuis longtemps.

Mécanisme de la formation de l'acide nitrique. — Les essais avec l'eau pure et l'acide nitrique faible ont montré que le peroxyde d'azote existant dans les vapeurs nitreuses rétrograde sous l'action de l'eau à l'état d'anhydride azoteux. Le processus de l'oxydation de l'oxyde azotique est donc entièrement différent suivant qu'elle a lieu à sec (état final N^2O^4) ou en présence d'eau (état final N^2O^3). On peut l'expliquer de la façon suivante : l'action de l'anhydride azoteux ou du peroxyde sur l'eau forme de l'acide nitrique en dégageant de l'oxyde azotique ; celui-ci grâce à l'air en excès, commence à s'oxyder rapidement, et tout se passe comme s'il formait d'abord de l'anhydride azoteux. Mais la fin de l'oxydation est bien moins rapide, aussi la réaction directe avec l'eau des corps déjà formés s'accomplit avant, exactement comme avec l'acide sulfurique ; mais alors que dans ce réactif, il se formait l'acide nitrosulfonique très stable, l'acide azoteux formé par l'action de l'eau se décompose aussitôt, remettant en liberté une portion d'oxyde azotique, qui recommence le même cycle. On a en définitive :



suivie de la décomposition de l'acide azoteux, ou, si l'on se refuse à admettre la formation de ce dernier, la réaction d'ensemble :



Le cycle d'oxydation de l'oxyde azotique produit se répète immédiatement, et ainsi de suite. Il y a donc régénération périodique des $2/3$ de l'oxyde azotique initial, et non de $1/3$ ainsi que le comporterait l'équation III.

Il résulte de ces constatations que ce n'est pas le peroxyde d'azote qui sert d'intermédiaire à la formation de l'acide nitrique à partir de l'oxyde azotique, mais l'anhydride azoteux; c'est du moins ce qui se passe dans les installations habituelles, où le contact entre les vapeurs nitreuses, l'air et l'eau est permanent. Mais, si par un artifice quelconque on assurait périodiquement l'oxydation totale de l'oxyde azotique avant de faire agir l'eau, la productivité d'une installation serait augmentée, puisque à chaque cycle ce seraient les $\frac{2}{3}$ des composés nitrés qui seraient transformés en acide nitrique, au lieu de $\frac{1}{3}$ quand l'oxydation ne dépasse pas l'anhydride azoteux. C'est ce qui a été réalisé par certains expérimentateurs, en ajoutant une tour d'oxydation vide avant les tours d'absorption, et mieux en alternant des tours d'oxydation avec les tours d'absorption. L'avantage de ces dispositifs a été nettement constaté, sans que, croyons-nous, on ait saisi jusqu'ici le rôle primordial joué par le composé qui sert d'intermédiaire.

D'autre part, l'action oxydante de l'acide nitrique concentré sur l'anhydride azoteux montre qu'on ne peut songer à dépasser une teneur de 50 o/o, puisqu'au delà, l'acide nitrique est réduit avec formation de peroxyde d'azote. Effectivement, c'est bien la limite atteinte par l'acide que fournissent les colonnes de récupération des vapeurs nitreuses, ou les tours des installations d'acide synthétique.

Il est probable que cette limite serait plus élevée si, en assurant l'oxydation complète, on provoquait l'action sur l'acide nitrique aqueux, non de l'anhydride azoteux, mais du peroxyde d'azote.

La recherche de cette augmentation de concentration nous a conduit à l'étude méthodique de l'action de chacun des oxydes de l'azote envisagés ci-dessus, sur l'acide nitrique à toutes les concentrations.

CHAPITRE VI

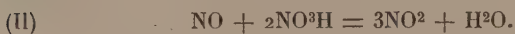
ACTION DE L'OXYDE AZOTIQUE SUR L'ACIDE NITRIQUE.

L'action réductrice de l'oxyde azotique sur l'acide nitrique a été étudiée d'abord qualitativement, en observant les colorations que prend l'acide soumis à l'action d'un courant d'oxyde azotique : bleue avec l'acide étendu, la teinte passe au vert pour les concentrations moyennes, au jaune et au rouge pour les concentrations élevées (14, 15). On pourrait admettre *a priori* que le mécanisme de la réduction est le même dans tous les cas : formation de peroxyde qui, se dissolvant dans l'acide restant, lui communique des couleurs variées suivant la concentration de celui-ci. En réalité, quel que soit l'oxyde d'azote qui se dissout dans l'acide nitrique, il n'y a presque jamais dissolution pure et simple ; ce cas ne se produit que pour le peroxyde en contact avec l'acide concentré. Mais avec les oxydes inférieurs, il y a tout d'abord une peroxydation plus ou moins avancée, suivant la concentration de l'acide, et ce sont les produits de cette peroxydation qui se dissolvent dans l'acide ; inversement, le peroxyde en contact avec l'acide étendu réagit sur l'eau qui l'accompagne, et donne naissance à un nouvel état d'équilibre. On conçoit que les colorations que prend l'acide ne dépendent pas de la nature de l'oxyde d'azote qui agit sur lui, mais des produits de la réaction, eux-mêmes dépendant de la concentration finale de l'acide.

Dans le cas de l'oxyde azotique, il y a réduction de l'acide nitrique, suivant un ensemble de réactions qui peut se ramener à deux ; avec l'acide faible, on a :



Avec l'acide concentré :



Ces réactions ont été étudiées par Sapojnikoff (24a) puis par Lewis et Edgard (44) sur des solutions très étendues d'acide, enfin par Burdick et Freed (67) sur des solutions allant de 5 à 58 o/o NO^3H , avec de l'oxyde azotique très dilué, tel que peut le fournir le procédé à l'arc pour l'oxydation de l'azote.

Appareil. — Nous avons repris cette étude dans son ensemble, afin de raccorder ces résultats fragmentaires, et nous avons fait agir l'oxyde azotique sur toute la gamme des acides nitriques, ceux-ci étant toujours en grand excès afin de ne modifier que peu leur concentration au cours de la réaction. Le dispositif est celui que nous avons déjà décrit (fig. 3), le flacon étant seulement remplacé par un ballon en verre mince, pour maintenir plus aisément sa température à la valeur fixée, qui était 15° ou un chiffre très voisin, mais toujours constant durant chaque observation. L'oxyde nitrique (96 o/o de pur) était introduit dans le ballon à une pression mesurée un peu inférieure à la pression atmosphérique, afin de permettre de faire pénétrer ensuite l'acide. Sitôt celui-ci introduit, la pression était notée aux instants fixés ; lorsque l'équilibre était atteint, ce qui demande un temps assez long pour les faibles concentrations, les produits gazeux de la réaction étaient analysés, en les entraînant par un courant de gaz inerte dans les réactifs appropriés. Diverses précautions étaient nécessaires pour opérer cet entraînement, afin d'éviter le plus possible le dégagement ou la décomposition des produits dissous dans l'acide nitrique. Dans le cas des acides faibles qui donnent de l'acide nitreux, on étendait d'assez d'eau pour amener sa solution au point où la décomposition en devient négligeable jusqu'au moment de l'analyse. Dans le cas des acides concentrés, on introduisait un peu d'huile de vaseline, qui isolait la surface du liquide de la phase gazeuse. De toute façon, on opérait assez rapidement pour éviter des modifications dans la composition de l'acide, dont la connaissance était le but principal du

travail ; aussi le déplacement de la phase gazeuse était toujours incomplet, ce qui permet d'obtenir sa composition, mais non la quantité absolue de ses constituants. D'ailleurs, en contact avec l'acide nitrique de concentration dépassant 65 o/o, la présence de celui-ci dans la phase gazeuse n'est plus négligeable.

Nous avons aussi cherché à déduire la part prise par chacune des réactions (I) et (II), spécialement en combinant les mesures des variations de pression avec les résultats des analyses ; mais nous n'avons pu y parvenir qu'incomplètement, parce qu'il n'est guère possible de vérifier par le calcul la tension de vapeur des solutions complexes qui constituent la phase liquide. Quant à la nature exacte de ces solutions, on peut admettre que, pour des dilutions comprises entre 0 et un peu moins de 60 o/o NO^3H , on a toujours en présence $\text{NO}^3\text{H} + \text{NO}^2\text{H}$, si l'on se base sur la couleur des solutions (bleu pur, plus ou moins foncé). Depuis 75 jusqu'à 100 o/o, la couleur jaune ou rouge indique une dissolution de peroxyde dans l'acide nitrique ; mais pour les concentrations intermédiaires entre 60 et 75 o/o, on observe des teintes variant du vert clair à une couleur bronzée, qui semblent indiquer la coexistence de NO^3H , NO^2H , N^2O^4 . On conçoit que l'on ne possède aucun renseignement sur les tensions de vapeur de ces mélanges ; leur étude nous aurait tellement éloigné du but immédiat que nous poursuivions, que nous ne pouvions songer à l'entreprendre.

L'action de l'oxyde azotique a été étudiée sur les acides nitriques de concentration comprise entre 10 et 100 o/o, leur teneur étant espacée environ de 10 en 10 o/o. Dans l'appareil décrit plus haut, et dont la capacité totale jusqu'au robinet à trois voies est de 275 cm^3 , on introduisait, après remplissage d'oxyde azotique, 5 cm^3 d'acide ; avec les acides dilués, pour satisfaire à la condition d'un grand excès de celui-ci, ce volume était exceptionnellement porté à 10 ou 20 cm^3 . La

surface libre de l'acide en contact avec la phase gazeuse était :

Pour 5 cm ³	14,2 cm ²
Pour 10 cm ³	19,8 cm ²
Pour 20 cm ³	26,7 cm ²

Nous spécifions ces chiffres, car les réactions étudiées ne se passant pas en milieu homogène, les mesures de pression n'ont qu'une valeur de comparaison, applicable à des conditions toujours identiques, non seulement quant aux masses réagissantes, mais encore quant à leur surface de contact.

Acide à 10,1 o/o. — Deux expériences ont été effectuées à 15°, chaque fois avec 20 cm³ d'acide à 10,1 o/o en poids, soit un poids total de 21 g. 12, renfermant 2 g. 130 NO³H. La pression initiale dans l'appareil est établie en tenant compte de la pression du gaz introduit, du volume de l'acide et de sa tension de vapeur à 15°; celle-ci a été tirée des mesures de Sproesser et Taylor (49). La pression subit les variations suivantes, que représente la figure 5 :

TABLEAU IV (1)

No de l'expérience	79 D	79 E
Pression initiale en m/m mercure	782	767
Pression après 1 heure.	716	715
— 2 —	662,5	660
— 3 —	620,5	»
— 5 —	576	570
— 12 —	540	518
— 20 —	535	518
— 24 —	»	519
— 28 —	540,5	525,5
— 32 —	540,5	527

La pression a dans les deux cas passé par un minimum après 15 ou 20 heures, suivi d'un faible relèvement qui pour-

(1) Ce tableau, ainsi que les tableaux V, VII, IX et XI, ne donne qu'une partie des mesures effectuées ayant servi à l'établissement des courbes correspondantes, ceci afin d'éviter une énumération fastidieuse.

rait s'expliquer par une légère décomposition de l'acide azoteux formé.

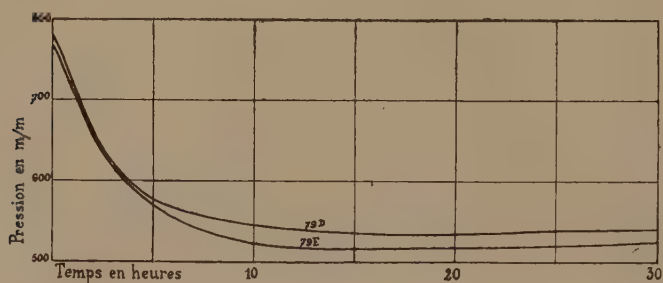


Fig. 5.

La phase gazeuse, aussi bien que l'acide, est constamment demeurée incolore.

L'analyse, effectuée sur la totalité de l'acide, a donné les résultats suivants, dans l'expérience 79 E :

$$\text{NO}^3\text{H} = 0 \text{ g. } 247$$

$$\text{NO}^3\text{H} = 2 \text{ g. } 020$$

soit une diminution de 0 g. 110 de NO^3H ; ces quantités correspondent exactement à l'équation (I), et elles entraînent l'absorption de 0 g. 105 NO. On en avait introduit 0 g. 311 (275 cm³ à 96 o/o de pur, 15° et 706 mm.), il en reste donc 0 g. 206. D'autre part, le poids total de la phase liquide étant devenu 21 g. 26, la concentration de l'acide azoteux y est de 1,18 o/o seulement ; on voit que la réaction (I), donnant naissance à l'acide azoteux, s'équilibre pour une faible concentration de celui-ci

Acide de concentration supérieure à 10 o/o. — La réaction (I) ne se passe plus seule, mais s'accompagne de la réaction (II) pour une concentration d'acide de 20 o/o et au-dessus. En effet, avec l'acide à 20 o/o, l'atmosphère se colore très faiblement, cette teinte gagnant en intensité à mesure que la concentration augmente ; l'analyse y montre une proportion

TABLEAU V

Numéro de l'expérience . . .	80	81	82	83	84	85	86	90	93
Température	15°	15°	15°	15°	15°	15°	15°	15°5	15°
Concentration initiale NO ³ H . .	20, 20/0	30, 0	40, 0	50, 5	61, 0	70, 2	81, 0	90, 5	99, 0
Pression initiale m/m Hg. . .	775, 5	772	772, 5	769, 5	753, 5	751, 5	776	773, 5	772
Pression après 20 secondes . .	»	»	»	728	698	649	591	536	458
— 1 minute	»	753	746	725	697	657	572	504	439
— 2 —	»	746, 5	738	723	697	665	548	472	374
— 5 —	»	735, 5	731	717	697	668	533	400	215
— 10 —	749	721	716	706	685, 5	659, 5	514	341	144
— 20 —	733	704	702	687	659, 5	615	462, 5	278	120, 5
— 30 —	723	691, 5	696	673	633	582	433	250	118
— 1 heure	704, 5	666	663, 5	633	570	525	400	244	119
— 2 —	690	639	636	591, 5	536, 5	496	386	241	»
— 5 —	682	621	607	573	530	491	386	»	»
— 9 —	675	621	602	572	528	489	»	»	»

croissante de peroxyde, qui avec l'acide à plus de 70 o/o, ne se trouve plus accompagné d'oxyde azotique (d'ailleurs, à partir de 65 o/o, la phase gazeuse contient aussi de l'acide nitrique, dont la présence en quantité suffisante masquerait à l'analyse celle de l'oxyde azotique, même s'il ne réagissait pas sur celui-ci).

Le tableau V montre les variations de pression mesurées

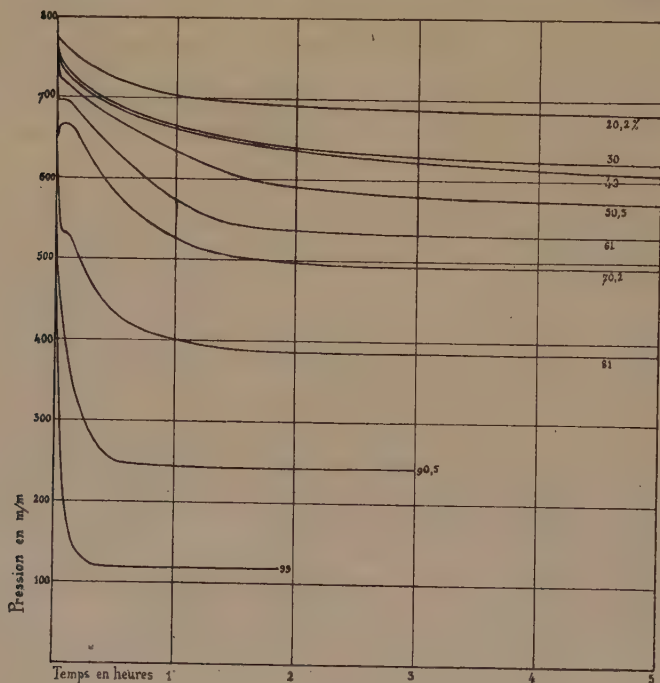


Fig 6

dans l'appareil, après introduction de 5 cm³ d'acide nitrique aux concentrations indiquées.

Avec l'acide à 20,2 o/o, l'équilibre n'était pas encore atteint après 9 heures ; il ne l'a été qu'après 24 heures, pour une pression de 664 mm. Le tableau V et la figure 6 montrent que la vitesse d'absorption croît rapidement, toutes

choses égales d'ailleurs, avec la concentration de l'acide ; avec l'acide à 99 o/o l'équilibre est atteint en moins de 30 minutes.

Les courbes se rapportant aux acides à 61 o/o, 70,2 o/o et 81 o/o présentent en leur début une anomalie singulière : après un temps très court, la diminution de pression subit un ralentissement ou un arrêt, et va même jusqu'à se changer en augmentation dans le cas de l'acide à 70,2 o/o, puis elle reprend son cours normal. On pourrait à première vue attribuer ce phénomène à l'échauffement dû à la réaction, mais on se rend compte que le dégagement de chaleur ne peut être bien intense, étant localisé à la surface de l'acide, et combattu par l'influence de la masse du bain d'eau. Il est plus probable qu'il est provoqué par la cause suivante : la réaction (II) amènerait non une diminution, mais une augmentation de pression, n'était la dissolution dans l'acide nitrique du peroxyde formé. Mais avec une concentration suffisante de l'acide, l'oxydation est si énergique que le peroxyde qui prend naissance se dégage brusquement, amenant une élévation passagère de la pression, puis il se dissout peu à peu en partie, et la diminution de pression se fait de nouveau sentir. Nous verrons au chapitre VIII que c'est vers les concentrations 70-80 o/o que la solubilité du peroxyde d'azote dans l'acide nitrique est la plus faible et la moins rapide.

Le tableau VI rassemble les données fournies par l'analyse des produits résultant de ces expériences.

Pour les expériences 84 et 85, nous avons calculé la composition de l'acide aussi bien en $\text{NO}^3\text{H} + \text{NO}^2\text{H}$ qu'en $\text{NO}^3\text{H} + \text{N}^2\text{O}^4$; naturellement la concentration en NO^3H est différente suivant que l'on admet la présence de NO^2H ou N^2O^4 . Il nous paraît que pour cette zone de concentration, ainsi que nous l'avons déjà expliqué, ces deux derniers corps sont présents simultanément, et comme l'analyse est impuissante à les doser séparément, le mieux est de traduire ses résultats

TABLEAU VI

No des expériences.	80	81	82	83	84	85	86	90	93
Concentr. initiale de l'acide.	20,2 o/o	30,0 o/o	40,0	50,5	61,0	70,2	81,0	90,5	99,0
Poids d'acide introduit	5 g. 60	5,925	6,26	6,58	6,895	7,115	7,315	7,46	7,57
Poids de NO pur	0 g. 325	0,330	0,331	0,330	0,323	0,321	0,328	0,328	0,325
Color. de l'acide après réaction.	bleu très pâle	bleu clair	bleu	bleu	vert	vert	rouge	rouge	rouge
Concentr. finale en NO ³ H.	19,5 o/o	28,4	38,5	48,0	56,9	64,4	—	—	—
— en NO ² H.	1,180/o	1,60	1,87	2,25	3,20	4,15	—	—	—
— en N ² O ⁴ .	—	—	—	—	6,26	8,10	10,0	12,9	14,0
Diminution de concentr. en NO ³ H	0,700/o	1,60	1,50	2,50	4,10	5,80	—	—	—
Rapport moléculaire dans les gaz $\overline{\text{NO} + \text{NO}^2}$	traces NO ²	0,079	0,16	0,355	0,462	0,97	—	—	—
	—	—	—	—	8,40	11,35	13,70	13,0	15,85

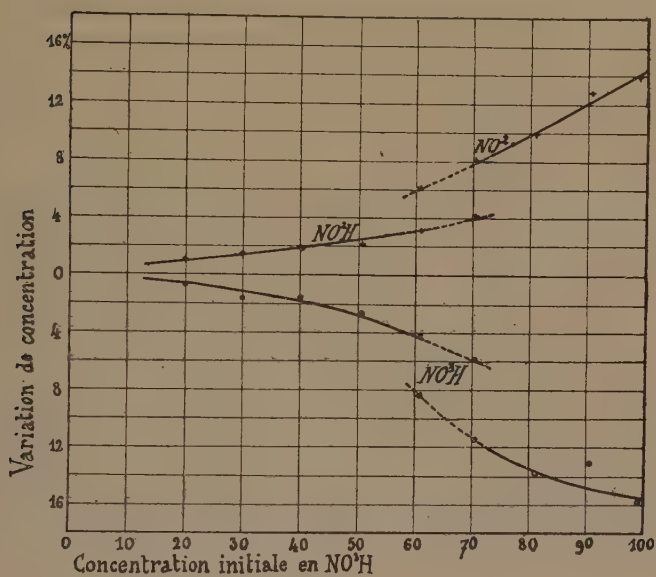


Fig. 7.

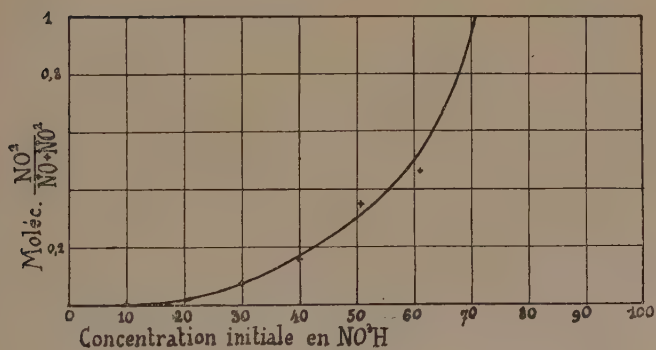


Fig. 8.

des deux manières. Les courbes de la figure 7 indiquent en traits interrompus les régions où ces deux interprétations sont admises.

En ce qui concerne les produits gazeux de la réaction, on voit sur la figure 8 que la proportion de peroxyde, nulle ou insensible avec l'acide à 10 o/o, va croissant rapidement en même temps que la concentration de celui-ci; pour 70 o/o NO^3H , il se trouve presque exempt d'oxyde azotique, et au delà, il est mélangé des vapeurs d'acide nitrique.

Conclusion. — Avec les acides de concentration égale à 10 o/o ou au-dessous, l'oxydation de l'oxyde azotique a lieu suivant la réaction (I). Dès l'acide 20 o/o, et sans doute un peu avant, la réaction (II) commence à s'ajouter; le peroxyde formé se dissout en partie dans la solution aqueuse, si bien que l'on constate une diminution de pression.

A partir de la concentration 70 o/o environ, la dernière réaction se passe seule; le peroxyde formé est de plus en plus soluble à mesure que la teneur en acide nitrique augmente, et la diminution de pression devient de plus en plus rapide et accentuée

CHAPITRE VII

ACTION DE L'ANHYDRIDE AZOTEUX SUR L'ACIDE NITRIQUE

Nous entendons désigner ici par anhydride azoteux ce corps lui-même, ou bien les produits de sa dissociation, puisqu'il est prouvé que le mélange $\text{NO} + \text{NO}^2$ se comporte au point de vue chimique de la même façon que N^2O^3 ; nous allons voir qu'il en est avec l'acide nitrique à toutes les concentrations comme avec les divers autres réactifs vis-à-vis desquels l'action de ce corps a été étudiée.

L'appareil dont nous nous servons est celui décrit au chapitre VI. Il est d'abord rempli d'oxyde azotique jusqu'à équilibre avec la pression atmosphérique, puis on y introduit une quantité mesurée d'oxygène correspondant à la composition N^2O^3 ; cette introduction est facilitée par la contraction produite. Pour 275 cm^3 d'oxyde azotique, il faut $68,75 \text{ cm}^3$ d'oxygène ; il en a été introduit dans toutes les expériences entre $68,5$ et 69 cm^3 . Comme l'oxygène est plus pur que l'oxyde azotique, cela représente un léger excès. La température est maintenue à 15° par un bain d'eau pendant la durée de l'expérience, mais les gaz sont mesurés et introduits à la température et à la pression ambiantes ; comme cette dernière surtout est sujette à d'assez fortes variations, il en résulte que la dépression initiale, mesure de la contraction, n'est pas absolument constante. Nous ne nous sommes pas attaché à perfectionner ce point, qui ne faisait pas l'objet immédiat de nos essais, et a déjà été étudié par de nombreux auteurs (3, 4, 20, 78, 83). On attend ensuite plusieurs heures que l'équilibre soit établi et la température ramenée à 15° , puis on introduit 5 cm^3 d'acide nitrique.

Plusieurs séries d'expériences ont été effectuées ; les unes avaient pour but la mesure des pressions, effectuées comme il a été dit plus haut ; elles sont rassemblées dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Numéro de l'expérience . . .	129	128	127	126	125	124	123	122	121	120	119	118
Température	15°	15°	15°	15°	15°	15°	15°	15°	15°	15°	15°	15°
Poids de N ² O ³	0 g. 418	0,425	0,419	0,420	0,412	0,410	0,410	0,413	0,420	0,421	0,419	0,419
Concentration initiale en NO ³ H.	0 0/0	10,1	20,2	30,0	40,0	51,0	60,7	70,7	81,0	87,5	94,4	100
Poids initial d'acide	5 g.	5,28	5,60	5,925	6,26	6,58	6,83	7,12	7,315	7,42	7,505	7,62
Pression initiale en m/m Hg .	619	628,5	611	602,5	609	608	610,5	602	607,5	640	618,5	615,5
Pression après 30 secondes . .	502	534	551,5	548	556	540	531,5	499	472	463	368	339
— 1 minute	483,5	499	530	521	536	525	526,5	497	426,5	370	256,5	221
— 2 —	467,5	460	504,5	492,5	512,5	510	523	497	409,5	345,5	218	193,5
— 5 —	457,5	432	482	461	488,5	485,5	512,5	486,5	353	271,5	151	153
— 10 —	461,5	420,5	474	454	476	469,5	487,5	458	313,5	242	138,5	146,5
— 20 —	476	441	472	450	468,5	454,5	460,5	420	288	228,5	137	146
— 30 —	486,5	451	472	449	463,5	447	444,5	400	279,5	226	137	146,5
— 1 heure	508	471	474,5	447,5	455	436	425,5	381,5	271,5	222,5	137	146,5
— 2 —	527	490	479	444	446	425	410	370,5	265,5	222,5	»	»
— 5 —	541	507,5	482	446,5	447,5	430	409	378	»	»	»	»
— 9 —	541,5	512	482,5	447,5	447,5	429,5	»	376	»	»	»	»

On voit qu'avec l'eau et l'acide nitrique à 10 o/o, il se produit d'abord une forte diminution de pression, suivie ensuite d'un relèvement ; le même phénomène se présente aussi, mais beaucoup moins accentué, avec l'acide nitrique à 20 o/o.

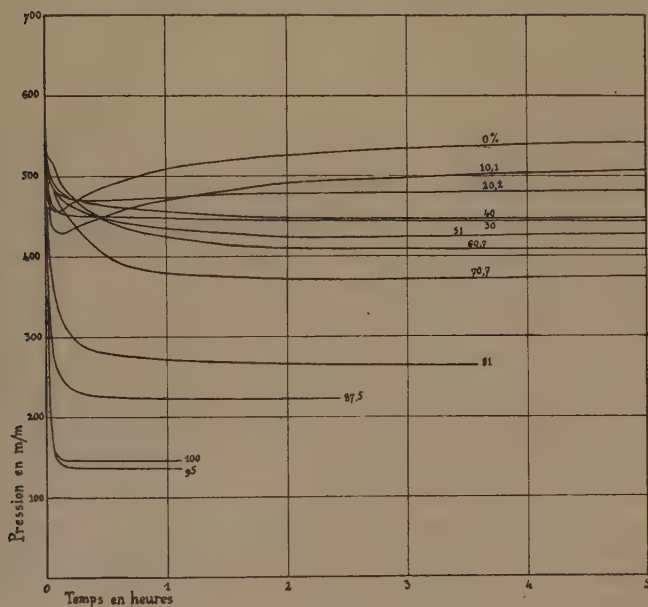


Fig. 9.

Les acides à 30, 40 et 51 o/o manifestent encore un relèvement de pression, mais après 5 heures seulement, et si faible qu'on pourrait l'attribuer à quelque imperfection de l'appareil. Toujours est-il qu'avec les acides étendus, on peut très bien expliquer ce phénomène par la formation d'acide azoteux NO^2H , suivie de sa décomposition en acide nitrique et oxyde azotique. La première réaction amène une diminution de la pression, la seconde réaction, moins rapide, une augmentation. Leur résultante revient à la réaction que nous avons donnée au chapitre V pour expliquer le fonctionnement des tours d'absorption des gaz nitreux insuffisamment

TABLEAU VIII

N° de l'expérience.	53	55	56	57	58	60	61	62	63	64
Concentration initiale de l'acide.	0	10, 10/0	20, 2	30, 0	40, 0	50, 0	61, 0	70, 2	81, 0	90, 5
Poids d'acide introduit	5 g.	5, 28	5, 60	5, 925	6, 26	6, 58	6, 895	7, 115	7, 315	7, 460
Poids de N_2O_3	0 g. 408	0, 399	0, 410	0, 402	0, 409	0, 412	0, 419	0, 414	0, 414	0, 416
Coloration de l'acide après réaction	bleu très faible	bleu très faible	bleu clair	bleu	bleu	bleu vert	vert	vert jaune	orangé	rougeâtre
Concentration finale en NO^3H	4, 80	13, 37	23, 30	32, 40	41, 85	50, 10	57, 70	63, 80	—	—
Concentration finale en NO^2H	—	—	—	—	—	—	54, 40	60, 70	69, 0	75, 60
Concentration finale en N_2O^4	0, 880/0	1, 0	1, 15	1, 35	1, 62	1, 85	2, 27	2, 38	—	—
Variation de concentration en NO^3H	+4, 800/0	+3, 25	+3, 10	+2, 40	+1, 85	+0, 1	4, 45	4, 67	6, 47	8, 70
Rapport : $\frac{\text{NO}^3\text{H formé}}{\text{NO}^2\text{H corresp. au NO}}$	35, 6 0/0	31, 6	34, 5	33, 7	28, 1	21, 2	—	—	—	—

oxydés. Les courbes de la figure 9 relatives à l'eau et à l'acide à 10,1 o/o offrent l'allure caractéristique des réactions consécutives, le maximum de NO^2H correspondant au minimum de la pression, ainsi qu'il résulte des équations (I) et (II).

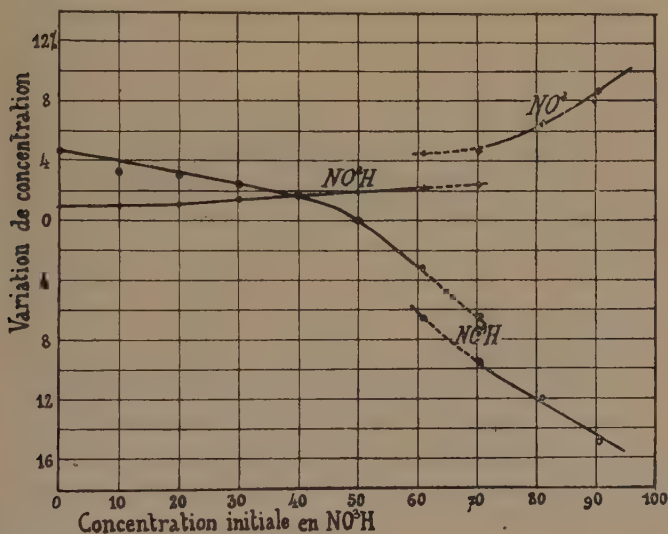


Fig. 10.

Les déterminations d'ordre chimique ont été faites par l'analyse des produits formés, soit en partie dans la série d'essais ci-dessus, soit dans une série antérieure ; cette dernière étant la plus complète nous la donnerons seule (Tableau VIII), l'autre concordant d'ailleurs avec elle d'une façon satisfaisante. Comme dans le chapitre précédent, nous avons traduit les résultats analytiques en admettant la présence soit de NO^2H , soit de N^2O^4 dans la zone de concentration où ces deux corps peuvent exister simultanément, c'est-à-dire dans les acides à 61 et 70,2 o/o. Les courbes de la figure 10 comportent aussi cette double interprétation.

L'atmosphère était décolorée dans les expériences 53 et 55, mais était restée colorée de plus en plus dans les suivantes; elle était constituée par de l'oxyde azotique dans les expériences 53 et 55, par un mélange d'oxyde azotique et de peroxyde de plus en plus riche en ce dernier gaz dans les expériences 56, 57, 58, 60 et 61, par du peroxyde seul (plus la vapeur d'acide nitrique) dans les expériences 62, 63, 64.

On voit par l'expérience 60 que la concentration de l'acide à 50 o/o n'a pas subi de variation sensible; de même dans l'expérience 124, l'acide à 51 o/o n'a subi qu'une légère diminution le ramenant à 50,6 o/o. Ce sont de nouvelles confirmations du fait que 50 o/o marque la limite de concentration que peut atteindre l'acide nitrique en présence d'anhydride azoteux.

La dernière ligne du tableau montre qu'avec l'eau et les acides faibles, l'acide nitrique formé oscille autour du tiers de celui qui correspondrait à l'oxyde azotique initial: c'est la preuve numérique des réactions établies au chapitre V. Cette formation d'acide nitrique est moins grande avec les acides à 40 et à 50 o/o, mais a lieu encore en présence de ce dernier, bien que son titre ne s'en trouve pas élevé. Elle fait place à une diminution avec l'acide à 60 o/o, et ne peut être suivie plus loin, car avec les acides plus concentrés, la pression partielle de vapeur de l'acide nitrique est sensible et ne permet plus de le doser en entier dans la phase liquide.

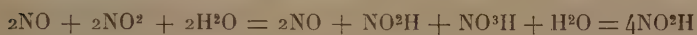
Pour appuyer par l'analyse les observations déduites des mesures de pression en ce qui concerne les réactions consécutives signalées, nous avons répété (n° 54) l'expérience 53 mais en l'interrompant après 5 minutes, durée après laquelle la pression est minimum, la décoloration de l'atmosphère complète, et où l'on aperçoit de fines bulles gazeuses se dégager de la solution. Celle-ci a été rapidement analysée, et on y a trouvé :

$$\text{NO}^2\text{H} = 1,69 \text{ o/o}$$

$$\text{NO}^3\text{H} = 4,35$$

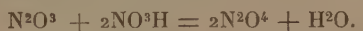
Si l'on rapproche ces chiffres de ceux fournis par l'expérience 53, où l'on a attendu 24 heures ($\text{NO}^2\text{H} = 0,88$, $\text{NO}^3\text{H} = 4,80$), on voit que dans cette dernière une partie de l'acide azoteux d'abord formé s'est décomposée ensuite.

Au contraire, si l'on admettait que l'anhydride azoteux n'agit que comme un mélange $\text{NO} + \text{NO}^2$, on devrait écrire le premier stade de la réaction :



mais étant donné ce que nous savons de la lenteur de l'action de l'oxyde azotique sur l'acide nitrique très dilué (voir chapitre VI) ce n'est plus quelques minutes, mais plusieurs heures qui seraient nécessaires pour l'accomplissement de ces réactions.

Enfin, avec les acides nitriques de plus en plus concentrés la réaction suivante vient s'ajouter :



Nous l'avons également rencontrée dans l'étude du procédé des tours et nous avons expliqué par elle la limitation du titre de l'acide nitrique récupéré. Elle semblerait devoir se traduire par une augmentation de pression ; en réalité, le peroxyde formé est absorbé, soit par réaction avec l'eau de la solution, soit plutôt par dissolution dans les acides nitriques concentrés. Aussi, avec ces derniers, la diminution de pression est rapide et accentuée.

On constate ici aussi pour les acides à 60,7 et 70,7 o/o un ralentissement ou un arrêt de la diminution de pression, presque aussitôt après le début de la réaction ; on peut l'expliquer comme nous l'avons fait précédemment, en admettant que le brusque dégagement de peroxyde cause une augmentation momentanée de pression susceptible de contrebalancer en tout ou en partie le processus d'absorption ; puis, ce peroxyde se dissolvant dans l'acide, la pression continue à diminuer.

Conclusion. — L'anhydride azoteux, ou le mélange gazeux

de même composition, agit sur l'eau en donnant d'abord de l'acide azoteux, qui se décompose en dégageant sous forme d'oxyde azotique les $\frac{2}{3}$ de l'azote initial. Il en est de même avec l'acide nitrique dilué, qui agit surtout par son eau. Avec les acides nitriques dont la concentration dépasse 50 o/o, il y a réduction de ceux-ci avec formation de peroxyde qui se dissout dans l'acide. Les deux réactions ont lieu simultanément et en proportions variables, avec les acides de concentration intermédiaire. Ces expériences, opérées par une méthode statique et avec des liquides en repos, concordent donc très exactement avec les constatations et les expériences qui font l'objet du chapitre V, et confirment l'explication qui en a été donnée.

CHAPITRE VIII

ACTION DU PEROXYDE D'AZOTE SUR L'ACIDE NITRIQUE

L'action du peroxyde d'azote sur l'eau ou l'acide nitrique à différentes concentrations (surtout faibles) constitue la partie essentielle de la récupération des vapeurs nitreuses ; aussi a-t-elle été étudiée, tant sous l'aspect théorique qu'en vue des applications pratiques, par un certain nombre de savants et d'industriels (57, 60, 63, 67, 71, 72, 73, 75, 76, 85), l'action sur l'eau pure ayant fait l'objet des classiques travaux de Dulong, Péligot, Gay-Lussac, etc. MM. Pascal et Garnier ont tout spécialement étudié le mélange d'acide concentré et de peroxyde liquide et en ont tiré des conclusions intéressantes au point de vue de la miscibilité de ces deux corps et des combinaisons qu'ils contractent (57).

Nous avons examiné les réactions, sur toute la série des acides nitriques, d'abord du peroxyde d'azote sans excès d'oxygène, puis du peroxyde additionné de la proportion d'oxygène correspondant à la formation de NO^3H , soit $2\text{NO}^2 + \text{O}$.

Peroxyde d'azote sans excès d'oxygène. — Nous avons utilisé l'appareil déjà décrit, qui nous a permis, comme avec les oxydes inférieurs, de suivre les variations de pression, puis d'analyser les produits de la réaction. En faisant plusieurs fois le vide, suivi d'une rentrée d'oxyde azotique, nous remplissions le ballon de ce gaz, à la température et à la pression ambiantes, puis nous y introduisions $137,5 \text{ cm}^3$ d'oxygène ($\pm 0,5 \text{ cm}^3$), ce qui correspond à $2\text{NO} + \text{O}^2$. Après rétablissement de l'équilibre de température, la pression initiale était évaluée comme il a été exposé à propos des oxydes inférieurs : c'est elle qui figure dans le tableau IX.

On voit que comme avec l'anhydride azoteux les mesures de pression mettent en évidence, dans le cas de l'eau et des

TABLEAU X

N° de l'expérience	106	107	108	109	110	111	112	113	114	116	117 A
Concentration initiale de l'acide	0	10,1	20,2	30,0	40,0	51,0	60,7	70,7	81,0	91,35	98,85
Poids des 5 cm ³ d'acide	5 g.	5,28	5,60	5,925	6,26	6,61	6,885	7,12	7,315	7,47	7,545
Poids de N ² O ⁴ en présence	0 g. 506	0,501	0,503	0,506	0,495	0,509	0,493	0,497	0,504	0,513	0,515
Coloration de l'acide après réaction	incolore	incolore	incolore	incolore	bleu faible	vert clair	vert	Jaune un peu vert	Jaune	orangé	Jaune
Concentr. finale en NO ² H	8,7 o/o	17,4	26,0	35,55	43,55	53,2	60,75	»	»	»	»
Concentration en NO ² H	»	»	»	»	»	51,8	58,9	65,6	74,5	84,1	89,3
Concentration en N ² O ⁴	0,65 o/o	0,56	0,67	0,64	0,73	1,04	1,36	»	»	»	»
Variation de titre de NO ² H	+8,7 o/o	+7,3	+5,8	+5,55	+3,55	+2,2	+0,05	»	4,7	5,21	5,3
Rapport NO ² H formé / NO ² H corresp. au NO	65,8 o/o	62,5	58,8	»	58,4	50,1	25,2	3,5	»	»	»

acides à 10 et 20 o/o, l'existence de réactions consécutives, marquant la formation suivie de décomposition de l'acide nitreux. Au contraire, on n'aperçoit pas de ralentissement ou d'arrêt passagers dans la diminution de pression, comme cela se produit avec les oxydes inférieurs pour certaines concentrations d'acide nitrique. Ce fait vient confirmer l'explication que nous avons précédemment donnée de ce phénomène, dû à la formation brusque de peroxyde ; comme ici il existe tout formé, il ne peut y avoir d'augmentation de pression provoquée par son dégagement rapide.

La forte et rapide dépression en présence des acides à haut titre est due à la grande solubilité du peroxyde dans ces acides.

Les produits de la réaction ont été analysés une fois l'équilibre établi, et le tableau X rassemble les résultats de ces analyses et les déductions que l'on en tire ; comme précédemment on admet la présence de NO^2H dans l'acide nitrique de concentration moindre que 50 o/o, celle de NO^2 dans celui à 70 o/o et au delà et pour ceux de richesse intermédiaire, on a calculé suivant l'une et l'autre hypothèse.

Il ressort tout d'abord de l'inspection de ces chiffres que la concentration de l'acide en présence de peroxyde sans excès d'oxygène ne peut dépasser 60 o/o environ, en y supposant les oxydes inférieurs à l'état d'acide azoteux, et 54 o/o si l'on calcule en admettant au contraire la présence de peroxyde. Les acides de concentration plus faible que 50 o/o ne renferment, quand l'équilibre est atteint, que peu d'acide azoteux (moins de 1 o/o), mais au cours de la réaction, leur teinte témoigne qu'ils en renferment davantage ; c'est ainsi que les acides à 10 o/o, 20 o/o, 30 o/o, 40 o/o ont présenté une coloration bleue plus ou moins accentuée, dont le maximum, pour les deux premiers, coïncide sensiblement avec le minimum de pression (fig. 11).

L'atmosphère du ballon était complètement décolorée en présence des acides à 0 et 10, 1 o/o, presque complètement avec

les acides à 20,2 et 30 o/o, la teinte s'étant seulement affaiblie avec les acides à 40, 51 et 60,7 o/o. Dans tous les cas, elle était

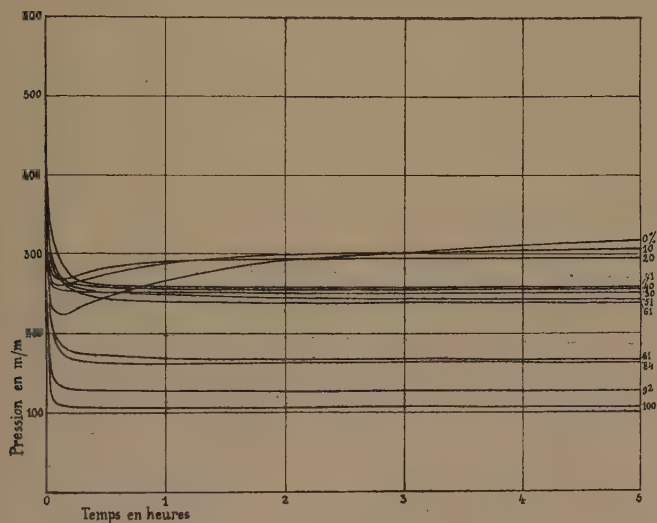


Fig. 11.

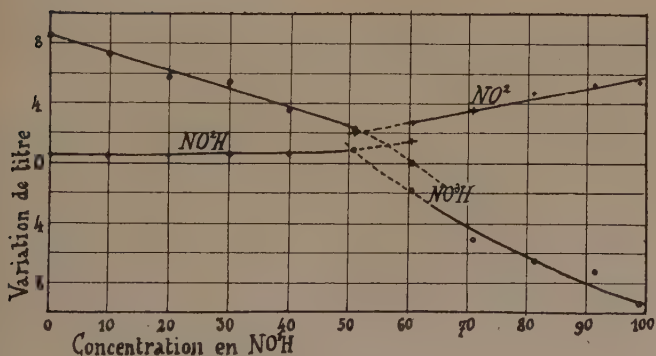


Fig. 12.

constituée par de l'oxyde azotique plus ou moins mélangé de peroxyde restant, comme on l'a constaté qualitativement.

TABLEAU XI

Numéro de l'expérience.	94	95	96	97	98	99	100	101 B	102 A	103 A	104 A	105
Température	14°8	15°	15°2	15°3	15°	15°	15°1	15°	15°	15°	15°	15°
Poids de peroxyde	0 g. 505	0,505	0,509	0,503	0,503	0,500	0,507	0,505	0,510	0,509	0,503	0,498
Poids initial d'acide	5 g.	5,28	5,60	5,925	6,26	6,62	6,905	7,12	7,32	7,425	7,51	7,60
Concentration initiale NO ³ H	0 o/o	10,1	20,2	30,0	40,0	51,3	61,4	70,7	81,0	88,1	95,1	99,6
Pression initiale m/m Hg	641	646	639	634	610	640	657	614,5	645	648	642	608
Pression après 30 secondes	405	447	473	460	505	538	579	539,5	521	466	377	344
— 1 minute	300	345	391	370	431	492	549	517	492	423	337	309
— 2 —	199	214	307	268	340	422	501	479,5	459	380,5	300	282,5
— 5 —	121,5	119	194	151	197	313	411	415,5	420	342	277,5	267
— 10 —	94	95	124,5	107	130	236	337	376,5	405	328	271,5	262,5
— 20 —	75	82	»	91	100	170	277	346	397,5	323,5	266,5	255
— 30 —	72	81	85	90,5	97	145,5	254	333,5	396	»	»	»
— 1 heure	72	81	85	90	85,5	128,5	220	317,5	396	317	258	252,5
— 2 —	»	»	»	90	86,5	127,5	191,5	297	396	317	258	250,5
— 5 —	»	»	»	»	87	129	161	263	»	»	»	249

Si l'on envisage la quantité d'acide nitrique formé au cours de la réaction, qui, comme nous l'avons dit, ne peut être évaluée que tant que sa pression partielle de vapeur est négligeable, on trouve qu'elle est sensible jusque vers la concentration 65 o/o. On remarquera qu'en présence d'eau, on constate la formation de 65,8 d'acide nitrique pour cent de celui correspondant au peroxyde présent; ce chiffre est très voisin de 66,66, correspondant aux équations classiques.

En résumé, on trouve dans ces expériences la confirmation quantitative des réactions connues du peroxyde d'azote sur l'eau, formant d'abord une molécule d'acide nitrique et une d'acide nitreux, puis ce dernier se décomposant pour régénérer 1/3 de l'oxyde azotique initial, réactions dont la première n'est complète qu'avec l'eau et l'acide nitrique à moins de 20 o/o; elle est limitée par la réaction inverse de l'acide nitrique sur l'oxyde azotique pour les concentrations supérieures; elle n'a plus lieu à partir de la concentration 70 o/o environ, et est remplacée par la simple dissolution physique du peroxyde. Le titre de l'acide nitrique s'en trouve abaissé par suite de la dilution qui en résulte.

Peroxyde d'azote avec excès d'oxygène. — Le mélange, pour correspondre à la composition $N_2O_4 + O$, doit renfermer, pour 275 cm³ NO, 206 cm³ d'oxygène; la quantité introduite dans l'appareil a varié entre 206 et 209 cm³, c'est-à-dire qu'elle était à dessein toujours légèrement supérieure à la quantité théorique.

Comme dans les séries précédentes d'essais, les pressions ont été mesurées durant le cours de la réaction; ces pressions sont indiquées dans le tableau XI, et traduites graphiquement dans la figure 13.

Ces mesures de la variation de pression appellent quelques remarques: on constate tout d'abord que dans la plupart des cas, l'équilibre est rapidement atteint, en 1 heure ou moins. Mais il y a deux exceptions frappantes, celles que présentent les acides à 61,4 et 70,7 NO³H o/o. Pour le pre-

mier, l'essai n'a pas été prolongé au delà de 5 heures : l'allure de la courbe montre que l'équilibre n'est pas encore atteint après ce laps de temps ; le fait n'est d'ailleurs pas dû à une cause fortuite, car l'essai recommencé (exp. 100A) a fourni une courbe très voisine de la première et offrant le même aspect. Pour l'acide à 70.4 o/o, l'expérience a été prolongée pendant 24 heures ; la pression à l'intérieur de l'ap-

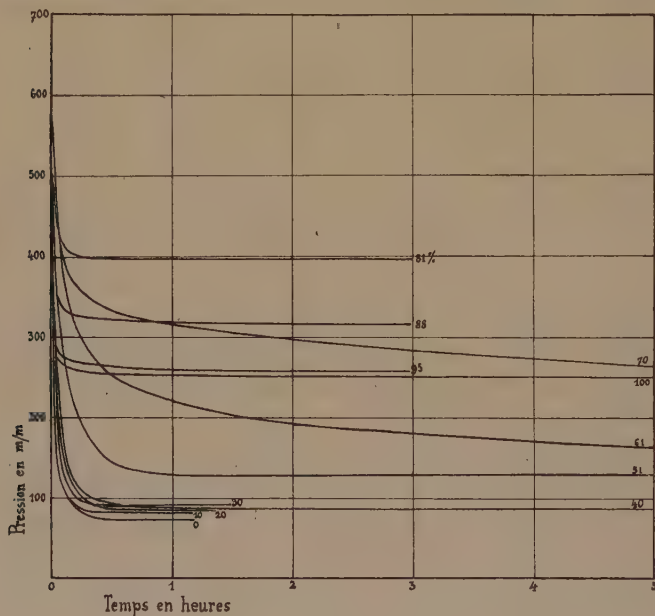


Fig. 13.

pareil était alors tombée à 203 mm., mais l'équilibre n'était pas encore atteint. Une autre expérience (101 A) avait été prolongée 33 heures sans autre résultat.

L'absorption du peroxyde n'est complète qu'avec l'eau et les acides à faible concentration ; avec l'acide à 20 o/o seulement, il reste dans le ballon des traces douteuses de peroxyde et dès l'acide à 30 o/o, on constate de faibles, mais nettes vapeurs nitreuses, qui vont s'accroissant jusqu'à être très

abondantes avec l'acide à 81 o/o, et le paraissent moins avec les acides plus concentrés. Ces constatations sont en accord, comme nous le verrons plus loin, avec les conclusions que l'on peut déduire de la pression finale lorsque l'équilibre est atteint.

Les déterminations chimiques ont porté comme précédemment sur la totalité de l'acide nitreux et de l'acide nitri-

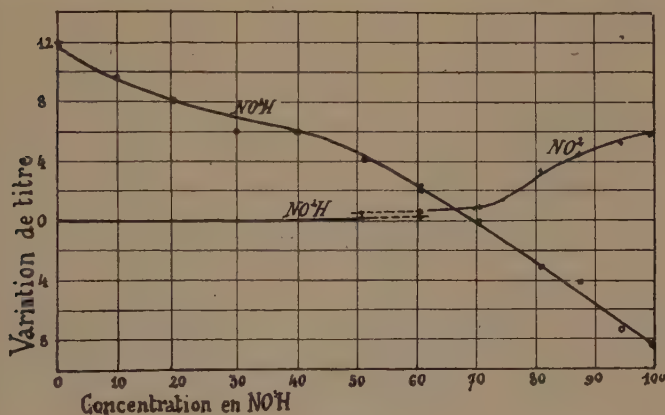


Fig. 14.

que présents dans la solution après réactions et d'autre part, sur les variations de concentration de ces corps provoquées par ces mêmes réactions.

Le fait le plus saillant est que l'augmentation de concentration de l'acide a pour limite 70 o/o environ : l'expérience 101 B ne montre qu'une variation de titre négligeable. Telle est donc la teneur maximum que l'on peut atteindre en présence d'un excès d'air et de vapeurs nitreuses complètement peroxydées. Ce chiffre est en accord avec celui fourni par Foerster, Burchardt et Fricke (71) qui indiquent 68-70 NO^3H o/o dans des conditions identiques. Ces auteurs sont arrivés à des concentrations plus élevées, mais au moyen de peroxyde à l'état liquide, agité avec l'acide nitrique faible dans un atmosphère d'oxygène.

TABLEAU XII

N° de l'expérience	94	95	96	97	98	99 A	100 A	101 B	102.B	103 B	104 C	105 A
Concentration initiale de l'acide . . .	0	10,1	20,2	30,0	40,0	51,0	60,7	70,7	81,0	87,5	94,5	99,6
Poids des 5 cm ³ d'acide	5	5 g. 28	5 g. 600	5,925	6,26	6,62	6,88	7,12	7,32	7,425	7,51	7,6
Poids de peroxyde	0,505	0,505	0,509	0,503	0,503	0,510	0,508	0,507	0,516	0,514	0,509	0,502
Coloration de l'acide après réaction . .	incolore	incolore	incolore	incolore	incolore	vert-jaune clair	vert-jaune clair	jaune clair	jaune	jaune	jaune	jaune
Conc. finale en NO ³ H.	11,8 o/o	19,86	28,30	36,0	46,0	55,5	63,15	—	—	—	—	—
— en NO ² H.	—	—	—	—	—	55,14	62,75	70,65	77,84	83,40	87,15	90,7
— en N ² O ⁴ .	traces	traces	traces	traces	0,18	0,27	0,30	—	—	—	—	—
Variation de titre NO ³ H	+11,80/o	+9,74	+8,1	+6,0	+6,0	+4,50	+2,45	0,96	3,44	4,50	5,12	5,76
Rapport NO ³ H formé	—	—	—	—	—	+4,14	+2,05	—0,05	—3,16	—4,10	—7,35	—8,30
NO ³ H corresp. au NO	99,0 o/o	96,8	96,5	—	89,5	88,3	89,2	53,3	—	—	—	—

La réaction des vapeurs nitreuses et de l'oxygène sur l'eau se continue cependant au delà, puisque avec l'acide à 70 o/o, il y a quand même formation d'acide nitrique (53,3 o/o du NO^3H possible); mais on ne peut évaluer cette formation avec quelque degré de certitude, à cause de la tension de vapeur partielle de l'acide nitrique (L'acide à 70 o/o a lui-même à 15° une tension de vapeur partielle de 2,5 mm. de NO^3H , ce qui fausse un peu le chiffre indiqué). Malgré cette restriction, qui nous a empêché de porter dans le tableau les rendements avec les acides concentrés, nous pouvons signaler que sa formation est encore sensible même au contact de l'acide à 95 o/o. Mais en présence des acides à haut degré, il y a simultanément dissolution physique du peroxyde, qui étant compté comme tel à l'analyse, contribue à affaiblir le titre de ces acides, d'où la forte diminution de concentration de ceux-ci, diminution plus apparente que réelle. Si l'on calcule la concentration en NO^3H , abstraction faite du peroxyde dissous, on voit en effet que l'acide à 70 o/o gagne encore en concentration et que les acides à 81 et 87,5 o/o conservent après réaction sensiblement leur concentration initiale; ceci est en accord avec les constatations des auteurs précités, qui indiquent la concentration de 80 o/o comme ne pouvant être dépassée, même dans les conditions les plus favorables, tant que le peroxyde est gazeux.

La succession et la superposition partielle des deux processus chimique et physique expliquent les variations de la pression à l'équilibre, suivant la teneur des acides en présence: avec ceux à bas titre, il y a absorption énergique et à peu près complète par suite de la réaction sur l'eau de la solution:



Il y a de même forte absorption avec les acides concentrés, par suite de la dissolution purement physique du peroxyde; la pression finale demeure quand même plus élevée que dans le premier cas, à cause de l'oxygène en excès. Mais c'est avec

les acides de concentration voisine de 80 o/o que l'absorption est là moins accentuée, parce qu'ils sont déjà trop concentrés pour que la réaction chimique ait lieu aisément, et pas assez pour dissoudre énergiquement le peroxyde. Le ralentissement de la réaction ci-dessus est probablement aussi la cause de la lenteur avec laquelle s'établit l'équilibre avec les acides de 60 à 70 o/o.

Il doit se superposer en outre, mais faiblement, la réaction directe du peroxyde sur l'eau, avec formation d'acides nitrique et nitreux, car dans quelques cas, en particulier avec l'acide à 50 o/o, celui-ci se colore en vert émeraude au cours de la réaction (vers les premières minutes), cette coloration disparaissant peu à peu pour être remplacée par le vert jaune ; ceci est l'indice de la formation transitoire d'acide nitreux. En tous cas, il ne subsiste pas, ou seulement à l'état de traces, en présence de l'excès d'oxygène.

Conclusion des chapitres VI à VIII. — L'étude de l'action des oxydes de l'azote pris individuellement a confirmé les constatations faites avec des appareils industriels et rapportées au Chapitre V : l'anhydride azoteux réagissant directement sur l'eau et les solutions faible d'acide nitrique ne peut augmenter la concentration de celui-ci au delà de 50 o/o, car il réduit l'acide nitrique de concentration plus élevée. Lorsque c'est le peroxyde d'azote qui agit, la concentration de l'acide obtenu peut aller jusqu'aux environs de 60 o/o ; au delà le peroxyde se dissout simplement et ne réagit que peu ou pas sur l'eau qui accompagne l'acide. Si le peroxyde se trouve en présence d'un excès d'oxygène, la concentration, dans les conditions d'expérience où nous nous sommes placé, atteint 70 o/o ; au delà elle est apparemment réduite par la présence de peroxyde physiquement dissous, mais la transformation en acide nitrique se poursuit néanmoins en partie jusqu'en présence des acides les plus concentrés, puisque la quantité finale d'acide nitrique est toujours plus élevée que la quantité mise en œuvre.

RÉSUMÉ GÉNÉRAL

1° Nous avons étudié les méthodes d'absorption et d'analyse des principaux oxydes de l'azote, et nous avons montré que l'emploi comme absorbant de solutions aqueuses provoque des réactions secondaires qui faussent les résultats des analyses ; en particulier, l'oxydation a tendance à apparaître comme plus avancée qu'elle n'est en réalité. L'absorption par l'acide sulfurique concentré met à l'abri de ces causes d'erreur.

2° La vitesse de l'oxydation de l'oxyde azotique a été mesurée à des températures comprises entre 0° et 525° ; cette oxydation a été reconnue comme une réaction du 2^e ordre dans les conditions de nos expériences. Nous avons essayé d'expliquer par la formation d'anhydride azoteux, puis sa décomposition partielle accompagnée de la peroxydation de la portion non décomposée, le fait singulier que le coefficient de température est inférieur à l'unité.

3° Nous avons suivi par une méthode manométrique la marche de l'absorption des oxydes de l'azote par l'acide sulfurique, ce qui nous a fourni une preuve de l'action directe de l'anhydride azoteux, en dépit de sa dissociation très avancée.

4° La formation de l'acide nitrique à partir des vapeurs nitreuses a été étudiée dans les conditions de la pratique industrielle, et nous avons donné les raisons qui empêchent, dans les circonstances habituelles, l'obtention d'acide à plus de 50 o/o NO^3H .

5° Cette explication a été confirmée par l'étude de l'action individuelle de chacun des principaux oxydes de l'azote sur l'eau et l'acide nitrique à tous les degrés de concentration. En suivant par la méthode manométrique la marche de ce

processus, nous avons pu reconnaître la superposition ou la succession des diverses réactions qui y prennent part. L'analyse nous a indiqué la composition des produits qui en résultent et nous a permis d'établir la concentration maximum de l'acide nitrique que l'on obtient dans chaque cas.

BIBLIOGRAPHIE

1. LUNGE. — Action de l'acide sulfurique sur les oxydes de l'azote. *Deutsche Chem. Ges.*, t. XII, p. 1058 (d'après le *Dingler's polyt. Journ.*, t. CCXXXIII, pp. 155 et 235).
2. LUNGE. — Action de l'acide sulfurique sur le peroxyde d'azote. *Id.*, t. XV, p. 488.
3. W. RAMSAY et I. T. CUNDALL. — Sur les oxydes de l'azote. *Journ. of the Chem. Soc.*, t. XLVII, p. 187.
4. LUNGE. — Sur l'existence de l'anhydride azoteux gazeux, sur sa réaction avec l'oxygène, etc. *Deutsche Chem. Ges.*, t. XVIII, pp. 1376, 1384 et 1391.
5. DIVERS et Tet. SCHIMIDZU. — Constitution et réactions du peroxyde d'azote liquide. *Journ. of Chem. Soc.*, t. XLVII, p. 630.
6. LUNGE. — Sur la théorie des chambres de plomb. *Deut. Chem. Ges.*, t. XXI, p. 67.
7. W. RAMSAY et CUNDALL. — Sur la non-existence de l'anhydride azoteux à l'état gazeux. *Journ. of Chem. Soc.*, t. XLVII, p. 672.
8. A. RICHARDSON. — Action de la chaleur sur le peroxyde d'azote. *Journ. of Chem. Soc.*, t. LI, p. 397.
9. W. RAMSAY. — Sur le poids moléculaire de l'anhydride azoteux et du peroxyde d'azote. *Journ. of Chem. Soc.*, t. LIII, p. 621.
10. A. GEUTHER. — Sur l'anhydride azoteux, le peroxyde d'azote et le chlorure de nitrosyle. *Lieb. Ann. ch.*, t. CCXLV, p. 96.
11. NATANSON. — Dissociation du peroxyde d'azote. *Wiedemann's Annalen*, 1886.
12. BIRHAUS. — Solidification de l'anhydride azoteux. *C. R.*, t. CIX, p. 63.
13. W. RAMSAY. — Sur l'anhydride azoteux et le peroxyde d'azote. *Journ. of Chem. Soc.*, t. LVII, p. 590.
14. MARCHLEWSKI. — Sur les colorations diverses de l'acide nitrique. *Deut. Chem. Ges.*, t. XXIV, p. 3271.
15. MARCHLEWSKI. — Des changements de couleur de l'acide nitrique. *Ber.*, t. XXIV (1891), p. 3271.
16. LUNGE. — Tension de l'acide nitreux dans l'acide sulfurique nitreux. *Zeit. fur ang. chem.*, 1891, p. 37.
17. EMICH. — Sur la réaction entre l'oxygène et l'oxyde azotique. *Mon. f. chem.*, t. XIII, p. 86.

18. EMICH. — Action des hautes températures sur l'oxyde azotique. *Mon. f. chem.*, t. XIII, p. 615.
19. MONTEMARTINI. — Sur la décomposition de quelques combinaisons oxygénées de l'azote en solution dans l'acide nitrique. *Atti delle R. Acad. d. Lincei*, t. CCLXXXIX, p. 63.
20. PORSCHNEF. — Sur l'anhydride azoteux gazeux. *Journ. soc. phys. chim. russe*, t. XXVIII, p. 512.
21. BERTHELOT. — Remarques sur la combinaison de l'azote avec l'oxygène. *C. R.*, t. CXXIX, p. 137.
22. Ed. DIVERS. — Absorption de l'oxyde azotique dans les analyses de gaz. *Journ. of Chem. Soc.*, t. LXXV, p. 82.
23. H. B. DIXON et PETERKIN. — Action de l'oxyde azotique sur le peroxyde d'azote. *Journ. of Chem. Soc.*, t. LXXV, p. 613.
24. A. V. SAPOJNIKOF. — Composition des vapeurs entraînées par un courant d'air des mélanges d'acide sulfurique et nitrique. *Journ. Soc. phys. chim. russe*, t. XXXV, procès-verbal des séances, 1903, p. 305.
- 24 a. SAPOJNIKOF. — Décomposition de l'acide nitreux, réaction inverse. *Journ. Soc. Phys. Chim. russe*, t. XXXII, p. 375 (1900) et t. XXXIII, p. 586 (1901).
25. D. HELBIG. — Synthèse directe de l'anhydride azoteux. *Gazz. Chim. Ital.*, t. XXXII (1), 1903, p. 454.
26. Ed. DIVERS. — La constitution du peroxyde d'azote. *Journ. of Chem. Soc.*, t. LXXXV, p. 110, 1-1904.
27. FRANCESCHONI et SCIACCA. — Action de l'oxygène sur l'oxyde azotique à basse température. *Gazz. Chim. Ital.* (1), t. XXXIV, p. 447, 1904.
28. N. M. WITTORFF. — Points de fusion des mélanges de peroxyde d'azote et d'oxyde azotique. *Zeit. an. Chem.*, t. XLI, p. 85, 1904, et *J. Soc. phys. chim. russe*, t. XXXVI, p. 857, 1904.
29. PRAFULLA CHANDRA RAY. — Les nitrites alcalins et alcalino-terreux, leur décomposition par la chaleur. *Journ. of Chem. Soc.*, t. LXXXVII, p. 177, 2-1905.
- 30 à 30 f. — Sur les réactions des chambres de plomb :
- 30 a. RASCHIG. — *Zeit. angew. Chem.*, 1904, p. 1398.
- 30 b. LUNGE. — *Id.* 1904, p. 1659.
- 30 c. RASCHIG. — *Id.*, 1904, p. 1777.
- 30 d. LUNGE. — *Id.*, 1905, p. 60.
- 30 e. RASCHIG. — *Id.* 1905, p. 1281.
- 30 f. LUNGE et BERL. — *Id.*, 1906, p. 857.

(La traduction intégrale de ces mémoires se trouve dans le *Moniteur Scientifique* Quesneville, 1905 à 1908).

31. KÜSTER et MUNCH. — Essai de préparation de l'acide nitrique absolu. *Zeit. an. chem.*, t. XLIII, p. 350, 1905.
32. LE BLANC. — *Zeit. f. Elekt.*, t. XII, p. 541, 1906.
33. A. V. SAPOJNIKOF. — Propriétés de mélanges d'acide nitrique et d'acide sulfurique. *Soc. phys. chim. russe*, t. XXXVII, p. 374, 1905.
34. K. JOLLINEK. — Sur la vitesse de décomposition de l'oxyde azotique. *Zeit. an. Chem.*, t. XLIX, p. 229, 1906.
35. NEUMANN. — Sur les réactions du Glover. *Zeit. f. ang. ch.*, t. XX, p. 264, 1907.
36. RASCHIG. — Sur la théorie des chambres de plomb. *Zeit. f. angew. chem.*, t. XX, 1907, p. 694.
37. LUNGE et BERL. — Sur les oxydes de l'azote et la théorie du procédé des chambres de plomb. *Zeit. f. ang. chem.*, t. XX, 1907, p. 1713.
38. RASCHIG. — Réponse à Lunge et Berl. *Zeit. f. ang. chem.*, t. XX, 1907, p. 1809.
39. MANDL et RUSS. — Sur la combinaison de l'oxygène et de l'oxyde azotique. *Zeit. f. ang. ch.*, t. XXI, p. 486, 1908.
40. H. B. BAKER et M. BAKER. — L'anhydride azoteux gazeux. *Journ. of Chem. Soc.*, t. XCI, 1907, p. 1862.
41. G. T. MORGAN. — La fabrication du nitrite de soude. *Chem. Ind.*, t. XXVII, p. 483, 1908.
42. A. SAPOJNIKOFF. — Poids moléculaire de l'acide nitreux en solution aqueuse. *Journ. soc. phys. ch. russe*, t. XLI, p. 1704, 1909.
43. FOESTER et BLICH. — Contribution à l'étude de l'action de l'eau et des liqueurs alcalines sur les vapeurs nitreuses. *Zeit. f. ang. chem.*, t. XXIII, p. 2017, 1910.
- 43 a. FOESTER et KOCH. — Action combinée des vapeurs nitreuses et de l'oxygène sur l'eau. *Id.*, t. LXII, p. 2161 et t. LXIII, 2209.
- 44 G. H. LEWIS et A. EDGARD. — Equilibre entre l'acide nitrique, l'acide nitreux et l'oxyde azotique. *Amer. chem. soc.*, t. XXXIII, p. 292, 1911.
45. L. MOSER. — Préparation, dosage et action sur l'eau de l'oxyde azotique. *Zeit. anal. chem.*, t. L, p. 401, 1911.
46. E. MULLER. — Sur la formation des oxydes d'azote par l'action de l'étincelle électrique dans l'air liquide. *Zeit. an. ch.*, t. LXXVI, p. 324, 1912.

47. SCHEFFER et TREUB. — La courbe de tension de vapeur du peroxyde d'azote. *Zeit. phys. ch.*, t. LXXXI, p. 308, 1912.
48. BRINER et DURAND. — Action de la température sur l'équilibre de l'acide nitreux et de l'acide nitrique formés à partir des oxydes d'azote et de l'eau. *C. R.*, t. CLV, p. 1495, 1912.
49. W. SPROESSER et G. TAYLOR. — Composition et pression des vapeurs des mélanges d'acide nitrique et d'eau. *Journ. of amer. chem. soc.*, t. XLIII, p. 1782, 1921.
50. BRINER et BOURNOFF. — Réactions chimiques dans les gaz comprimés; étude de la décomposition de l'oxyde azotique. *C. R.*, t. CLVI, p. 228.
51. G. KLINGER. — Dosage gazométrique de l'oxyde azotique et de l'oxygène fondé sur la formation quantitative d'anhydride azoteux en partant de ces gaz. *Deut. Chem. ges.*, t. XLVI, p. 1744, 1913.
- 52-53. F. RUSS et POKARNY. — Sur la préparation et le point de fusion de l'anhydride azotique. Tension de sublimation. *Mon. f. chem.*, t. XXXIV, p. 1051, 1913.
54. F. RASCHIG. — Sur l'hexoxyde et l'isotétroxyde d'azote. *Zeit. ang. Chem.*, t. LXXXIV, p. 115, 1913.
55. E. MULLER. — Sur l'hexoxyde d'azote et l'isotétroxyde de Raschig. *Zeit. an. chem.*, t. LXXXVI, p. 230, 1914.
56. B. M. JONES. — La dissociation de l'anhydride azoteux gazeux. *Journ. of Chem. soc.*, t. CV, p. 2310, 1914.
57. PASCAL et GARNIER. — Relation entre le peroxyde d'azote et l'acide nitrique. *Bull. soc. ch.*, t. XXV, p. 309, 1919.
58. PH. A. GUYE et F. SCHNEIDER. — Réduction des oxydes d'azote en ammoniac et stabilité de l'oxyde azotique. *Helv. chim. Acta*, t. I, p. 33, 1918.
59. E. BRINER et FRIDORI. — Sur la vitesse de peroxydation de l'oxyde azotique. *Helv. chim. Acta*, t. I, p. 181, 1918.
60. W. R. BOUSFIELD. — Mélanges de peroxyde d'azote et d'acide nitrique. *Journ. of Chem. Soc.*, t. CXV, p. 45, 1919.
61. F. DANIELS et A. C. BRIGHT. — La tension de vapeur de l'anhydride azotique. *Americ. Chem. soc.*, t. XLII, p. 1131, 1920.
62. ALFONS KLEMENC. — Une électrode inattaquable, etc... *Zeit. f. elek.*, t. XXVII, p. 110, 1921.
63. E. GALLE. — Directives pour la concentration à haut titre de l'acide nitrique. *Zeit. f. ang. chem.*, t. XXXIV, p. 170, 1921.
64. F. DANIELS et E. H. JOHNSTON. — La décomposition de l'anhydride azotique. *Amer. chem. soc.*, t. XLIII, p. 53, 1921.

65. L. S. BAGSTER. — La réaction de l'acide azotique sur le cuivre. *Journ. of Chem. Soc.*, t. CXIX, p. 82, 1921.
66. H. PICK. — Remarque sur le travail de Klemenc (n° 62). *Zeit. f. elek.*, t. XXVII, p. 369, 1921.
67. BURDICK et FREED. — L'équilibre entre l'oxyde azotique, le peroxyde d'azote et les sol. aqueuses d'acide nitrique. *Americ. chem. soc.*, t. XLIII, p. 518, 1921.
68. CH. L. BURDICK. — L'oxydation de l'oxyde azotique et sa catalyse. *Amer. chem. soc.*, t. XLIV, p. 244, 1922.
69. WIELAND. — Peroxyde d'azote. *Ber.*, t. LIV, p. 1776, 1921.
- 69 a. F. FOERSTER. — Anhydride nitreux. *Ber.*, t. LV, p. 490, 1922.
70. G. BAUME et ROBERT. — Sur quelques propriétés de l'anhydride azoteux pur ou en solution dans le peroxyde d'azote. *C. R.*, t. CLXIX, p. 968, 1919.
71. FOERSTER, BURCHARDT et FRICKE. — Fabrication de l'acide nitrique concentré à partir des gaz nitreux. *Zeit. ang. chem.*, t. XXXIII, p. 113, p. 122, p. 129, 1920.
72. W. R. BOUSFIELD et NOBEL'S Explosive Co. — Fabrication de l'acide nitrique. Brevet anglais 131.642, 2 juil. 1918.
73. E. K. RIDEAL. — Absorption des acides nitreux par l'acide nitrique. *Journ. ind. engin. chem.*, t. XII, p. 531, 1921.
74. J. KNOX et M. REID. — La décomposition de l'acide azoteux. *Journ. of soc. of chem. ind.*, t. XXXVIII, p. 105, 1919.
75. MOSCIKI. — Nouveaux dispositifs d'absorption de grandes quantités de gaz. *Chimie et ind.*, 1919, p. 1309.
76. J. R. PARTINGTON et L. H. PARKER. — Théorie des tours d'absorption dans la fabrication de l'acide nitrique. *Journ. of Soc. chem. ind.*, t. XXXVIII, p. 75, 1919.
77. Ph. A. GUYE. — La fixation industrielle de l'azote. Conférence à la Soc. Chimique. *Bull. Soc. ch.*, 20 oct. 1909.
78. BODENSTEIN. — La vitesse de réaction de l'oxyde azotique et de l'oxygène. *Zeit. f. elektr.*, t. XXXI, p. 145, 1918.
79. F. W. KÜSTER et R. KREMANN. — Sur les hydrates d'acide nitrique. *Zeit. f. anorg. ch.*, t. XLI, p. 1, 1904.
80. JOLIBOIS et SANFOURCHE. — Sur la constitution des vapeurs nitreuses. *C. R.*, t. CLXVIII, p. 235, 1919.
- 80 a. A. SANFOURCHE. — Sur l'oxydation du bioxyde d'azote par l'air sec. *C. R.*, t. CLXVIII, p. 307, 1919.
- 80 b. A. SANFOURCHE. — Le cycle d'oxydation du bioxyde d'azote en présence d'eau. *C. R.*, t. CLXVIII, p. 401, 1919.
- 80 c. A. SANFOURCHE. — Sur la formation de l'acide nitrique à

- partir de l'oxyde azotique. *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 633, 1919.
- 80 d. A. SANFOURCHE. — Sur l'absorption des oxydes d'azote par les acides nitrique et sulfurique. *C. R.*, t. CLXXII, p. 1573, 1921.
- 80 e. A. SANFOURCHE. — L'absorption et l'analyse des oxydes gazeux de l'azote. *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 1248, 1922.
81. CHAS. L. BURDICK. — Détermination analytique des oxydes d'azote dans les mélanges de gaz. *J. Ind. eng. chem.*, t. XIV, p. 308, 1922.
82. BODENSTEIN. — Formation et décomposition des oxydes gazeux de l'azote. *Zeit. f. phys. ch.*, t. C, p. 68, 1922.
83. E. WOURTZEL. — Sur l'existence de l'anhydride nitreux à l'état gazeux. *C. R.*, t. CLXX, p. 109, 1920.
84. E. WOURTZEL. — Sur la vitesse de l'oxydation du bioxyde d'azote. *C. R.*, t. CLXX, p. 229, 1920.
85. P. PASCAL. — Synthèses et catalyses industrielles. 1^{er} fascicule, 1919-1920, Janny, Lille.
86. J. ESCARD. — Production industrielle synthétique des composés nitrés. Paris, Dunod, 1920.
87. L. HACKSPILL. — L'azote. La fixation de l'azote atmosphérique et son avenir industriel. Masson et Gauthier-Villars, Paris, 1922.
88. A. LINDNER. — Vitesse de formation et équilibre du bioxyde d'azote. Thèse résumée dans *Jahrb. Phil. Fak. Göttingen*, p. 33-37 (1920).
89. BRINER et MALET. — La peroxydation de l'oxyde azotique. *Journ. de Chim. Phys.*, t. XX, p. 173-200 (1923).
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Introduction.	3
CHAP. Ier. — Méthodes d'analyse	5
CHAP. II. — Oxydation de l'oxyde azotique. — Historique.	19
CHAP. III. — Oxydation de l'oxyde azotique. — Etude expérimentale	25
CHAP. IV. — Mécanisme de l'absorption des oxydes d'azote.	44
CHAP. V. — Equilibres en présence d'eau.	51
CHAP. VI. — Action de l'oxyde azotique sur l'acide nitrique	58
CHAP. VII. — Action de l'anhydride azoteux sur l'acide nitrique	69
CHAP. VIII. — Action du peroxyde d'azote sur l'acide nitrique.	77
Résumé général	89
Bibliographie	91

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Spectrographie. Application à l'analyse chimique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 20 octobre 1923.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
P. APPELL.

